This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 777

CHEMISTRY
LIBRARY

BEESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Received February 1894
Accessions No. 54287

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME X

REFERE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1891

CHEMISTRY
LIBRARY

54287

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la décomposition du manganate de potassium par les sels d'ammonium.

PAR M. J. W. RETGERS.

On sait qu'une solution de manganate de potassium est décomposée par un acide quelconque selon la formule

$$3\,K_2MnO_4 + H_2SO_4 = 2\,KMnO_4 + 2\,K_2SO_4 + MnO_2.$$

La solution verte se colore en rouge.

Il est bien curieux qu'on puisse opérer le même changement de couleur pour une solution de réaction fortement basique.

Une solution de manganate de potassium [1]) de couleur vert-foncé est additionnée d'une solution de sulfate d'ammo-

1) On peut se procurer facilement cette solution en chauffant quelques cristaux de permanganate de potassium. Il se dégage de l'oxygène, les cristaux se décrépitent et sont transformés en une poudre noire ($K_2MnO_4 + MnO_2$). On reprend le manganate par de l'eau, additionée d'un peu de potasse caustique pour rendre la solution plus stable. — Il faut éviter une température trop élevée pendant le chauffage du $KMnO_4$, le K_2MnO_4 lui-même est décomposé par la calcination.

nant environ une fois quantité d'ammoniaque. La liqueur rouge et il se précipite un bioxyde de manganèse hydraté. Le phénomène est encore plus frappant quand on verse un peu de la liqueur verte du manganate dans une solution ammoniacale de sulfate d'ammonium. — On voit donc dans une solution de réaction fortement basique s'accomplir la même décomposition que dans une solution acide.

On peut de même provoquer un changement de couleur très-net en plongeant un petit cristal de sulfate d'ammonium dans une goutte d'une solution ammoniacale de K_2MnO_4. Le cristal s'entoure d'une zone rouge-sang, comme si l'on avait introduit une goutte d'acide dans la liqueur verte. On observe alors qu'il est impossible d'obtenir des cristaux mixtes mélanges isomorphes de K_2SO_4 et de K_2MnO_4, tandis que le K_2SO_4 et le K_2MnO_4 se forment facilement en proportions variables.

Les autres sels d'ammonium, le chlorure, l'azotate, le phosphate etc., agissant de la même manière et d'autres sels neutres, comme le sulfate de soude, ne provoquant pas de changement de couleur, on doit considérer la réaction décrite comme caractéristique pour les sels d'ammonium.

L'accord avec cette opinion ne peut être troublé par un excès d'ammoniaque. La couleur verte régénère d'une solution de K_2MnO_4 décomposée par un acide, tandis qu'un peu de potasse ou de soude caustique transforment directement le permanganate rouge en manganate vert.

On doit bien chercher l'explication du phénomène dans les considérations suivantes.

Comme l'on sait, non seulement les acides forts mais les acides les plus faibles comme l'acide carbonique et même l'addition d'une quantité d'eau assez considérable font changer le manganate en permanganate

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$$

Ainsi la solution du manganate ne possède de stabilité que sous l'influence d'une certaine quantité de potasse ou

de soude caustique. Dès que l'alcali libre est neutralisé par un acide ou affaibli par un excès d'eau, la décompositon du K_2MnO_4 s'effectue.

Or, comme les acides, les sels d'ammonium s'emparent de la potasse caustique libre en dégageant de l'ammoniaque.

En second lieu il faut prendre en considération que l'acide manganique H_2MnO_4 est un acide très faible qui s'unit à des bases fortes comme le KHO on le NaHO, mais non pas à une base faible comme l'ammoniaque. Par conséquent il n'existe pas de manganate d'ammonium et les manganates de potassium et de sodium sont décomposés par les sels d'ammonium de la même manière que les silicates de potassium et de sodium (l'acide silicique ne possédant pareillement qu'une acidité très faible). L'acide H_2MnO_4 mis en liberté se décompose aussitôt en $HMnO_4$ (qui s'unit avec les bases) et MnO_2 [1]).

La combinaison des deux réactions explique suffisamment le phénomène que nous venons de signaler.

---

1) On pourrait représenter la décomposition du manganate de potassium par les sels d'ammonium par l'équation suivante

$$3\,K_2MnO_4 + 4\,(AzH_4)Cl = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KCl + 4\,AzH_3 + 4\,H_2O.$$

La Haye, Décembre 1890.

De l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur quelques imides et sur la phtaldiamide,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Nous donnons dans cette note un aperçu de nos études sur l'action des hypochlorites et des hypobromites sur la succinimide, la phtalimide et la phtaldiamide. Nous publierons nos expériences détaillées dans un mémoire ultérieur.

Comme nous avons déjà eu occasion de le remarquer [1]), la succinimide se transforme en acide β-amidopropionique quand on la traite en solution alcaline avec l'hypobromite de potassium [2]). On dissout 1 mol. de l'imide dans une lessive, qui contient sur 6 mol. de potasse 1 mol. de l'hypobromite (nous avons employé une potasse caustique contenant 10 % de KHO) et on chauffe pendant deux heures de 50° à 60°. La liqueur contient alors l'acide β-amidopropionique à l'état de sel de potassium. La séparation de l'acide de cette solution rencontre quelques difficultés. Nous sommes cependant parvenus à l'isoler de la manière suivante. On évapore à sec le liquide alcalin au bain-marie après l'avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute au résidu

---

1) Verslagen en mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. — Afd. Natuurkunde. — Derde Reeks. Deel VII, p. 216.

2) Quoique nous n'ayons pas fait d'expériences à cet égard, il n'y a pas de doute que l'on puisse substituer à l'hypobromite un hypochlorite.

de l'alcool absolu et on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec à travers le mélange. L'acide organique se transforme alors en éther qui se dissout. On filtre et on évapore la liqueur. Le résidu qui représente le chlorhydrate de l'éther encore impur est dissous dans de l'eau et traité au bain-marie avec du sulfate d'argent, qui le transforme en sulfate. On filtre de nouveau et l'on débarrasse le liquide au moyen d'un courant de gaz sulfhydrique des traces d'argent qui s'étaient dissoutes. On ajoute alors à la liqueur bouillante un excès de baryte caustique, qui décompose le sulfate de l'éther éthylique de l'acide β-amidopropionique; il se dépose du sulfate de baryum, tandis que le liquide contient le sel de baryum de l'acide amidopropionique. Pour isoler cet acide, on ajoute de l'acide sulfurique à la solution tant qu'il y a formation de sulfate de baryum, on filtre et on évapore le liquide.

Nous avons trouvé pour notre acide β-amidopropionique un point de fusion plus élevé que celui qu'on lui attribue généralement. Suivant nos expériences l'acide se fond à 196° en se décomposant et non à 180° comme le dit M. Beilstein dans son traité de chimie organique. Hâtons-nous d'ajouter que M. E. Mulder [1]) dans ses recherches sur l'acide en question a parfois obtenu un point de fusion de 190°, qui coïncide à peu près avec le nôtre.

Nous laissons en suspens la question, si l'on doit donner à la succinimide la formule symétrique on dissymétrique. Dans l'un et l'autre cas il y aura d'abord formation dans nos expériences du sel $\begin{array}{l} CH_2-C\begin{cases}AzKBr\\O\end{cases} \\ | \\ CH_2-COOK \end{array}$, qui se transforme dans la solution alcaline suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{cases}AzKBr\\O\end{cases} \\ | \\ CH_2-COOK \end{array} + 2\,KHO = K_2CO_3 + KBr + \begin{array}{l} CH_2-AzH_2 \\ | \\ CH_2-COOK \end{array}.$$

1) Ber. der Deutschen Chem. Ges. 9. p. 1902.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

La transformation de la phtalylehydroxylamine en acide anthranilique[1]) est tout-à-fait analogue à celle que nous venons de décrire.

La phtalimide se décompose de la même manière sous l'action des autres hypobromites alcalins ou des hypobromites alcalino-terreux; on peut aussi substituer les hypochlorites aux hypobromites. Pour la décomposition du sel cuivrique une solution de sulfure de sodium est préférable au gaz sulfhydrique. En outre nous avons trouvé avantageux de neutraliser avec de l'acide chlorhydrique la solution alcaline, qui contient l'acide anthranilique formé, et d'en séparer une grande partie de cet acide par de l'acide acétique. On ne se sert alors de l'acétate de cuivre que pour gagner l'acide amidobenzoïque des eaux-mères.

Nous avons mis hors de doute l'identité de l'acide, dont nous venons de décrire la préparation, avec l'acide ortho-amidobenzoïque. Comme preuves nous citons outre la teneur en C, H et Az, qui est conforme à celle qu'exige la formule, le point de fusion de l'acide et ceux des combinaisons qu'il engendre avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, ainsi que le point d'ébullition de l'éther éthylique, qui s'accordent avec ceux que l'on trouve dans la littérature pour les dérivés correspondants de l'acide anthranilique. Ces preuves sont confirmées par la transformation de notre acide en acide salicylique et par la forme cristallographique du sulfate, qui se dépose de la solution aqueuse. M. Behrens a eu la bonté de déterminer les cristaux; ils les a trouvés identiques à ceux de la combinaison analogue, préparée d'un acide anthranilique, obtenu de l'indigo.

Suivant les chimistes qui se sont occupés de cette question ce sulfate d'acide anthranilique cristallise avec 2 mol. d'eau. Nous avons préparé le sel à maintes reprises avec des acides obtenus de la phtalimide et de l'indigo. Nous

---

1) L. Cohn, Liebig's Annalen der Chemie **205**, p. 295.

avons toujours trouvé que le sel contient 1 mol. d'eau ou un peu d'avantage.

L'acide anthranilique, obtenu de la phtalimide de la manière décrite, est presque pur. Pour le purifier d'avantage on peut le cristalliser dans de l'eau. L'acide obtenu de cette manière a cependant souvent une couleur jaune. Mieux vaut de passer par la combinaison avec l'acide sulfurique, de cristalliser ce sel de l'alcool et de le décomposer en solution aqueuse et chaude par de l'eau de baryte titrée. – Un acide assez pur peut être préparé aussi en décomposant par de l'acide acétique la solution aqueuse et chaude du sel de calcium, purifié par des cristallisations réitérées dans l'eau, comme le fait déjà observer LIEBIG [1]).

Les solutions de l'acide anthraniliqne montrent généralement une fluorescence assez prononcée. Nous avons observé que cette propriété va en diminuant â mesure que l'on pousse plus loin la purification de l'acide, pour devenir de nouveau plus perceptible par l'exposition à la lumière. Celle-ci semble aussi affecter l'acide cristallisé.

Par notre procédé l'acide anthranilique peut être obtenu en grande quantité et à un prix de revient beaucoup plus modique que par un des modes de préparation connus; on pourra l'utiliser dès à présent industriellement [2]).

Les expériences, que M. BEYERINCK a eu la bonté de faire, démontrent, que le pouvoir de l'acide anthranilique d'entraver les fermentations alcoolique et acétique est de beaucoup inférieur à celui de l'acide salicylique. Pour combattre la fermentation lactique 3 à 5 parties de l'acide anthranilique valent 1 partie de l'acide salicylique. L'acide anthranilique ayant un goût doux agréable, son emploi présenterait un certain avantage.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie **39**, p. 91.

2) L'exploitation industrielle a été confiée par nous à l'Amsterdamsche Chininefabriek. Les brevets ont été acquis plus tard par la Badische Anilin und Soda Fabrik à Ludwigshafen.

L'acide salicylique artificiel du commerce étant souvent souillé d'impuretés, qui modifient son effet thérapeutique [1]), la transformation facile de l'acide anthranilique par de l'acide nitreux en acide salicylique très-pur (point de fusion 158°) saurait présenter quelque intérêt.

Les réactions, qui ont conduit M. Heumann à la formation synthétique de l'indigo [2]), fixent aussi l'attention sur l'acide anthranilique. Ce savant a obtenu l'indigo de l'acide phényl-glycineorthocarbonique $C_6H_4<\begin{matrix}NH—CH_2—COOH\\COOH\end{matrix}$, préparé en soudant l'acide monochloracétique à l'acide anthranilique (avec élimination d'acide chlorhydrique).

Nous avons aussi étudié l'action des hypobromites et des hypochlorites alcalins sur la phtaldiamide, que l'on obtient facilement suivant le procédé de M. Aschan [3]). En employant des quantités moléculaires de la diamide et de l'hypobromite (qui est préférable dans ce cas à l'hypochlorite) on obtient la benzoylène-urée $C_8H_6N_2O_2$, découverte par Griess [4]). On opère de la manière suivante. On dissout 1 mol. de la diamide dans une lessive de potasse, qui contient sur 6 mol. de KHO (en solution de 10 %) 1 mol. de KBrO, on laisse le liquide en repos pendant quelque temps ou on le chauffe pendant un quart d'heure à 80° et on dirige un courant d'acide carbonique à travers le liquide. L'urée qui se dépose est purifiée en la cristallisant dans de l'acide acétique glacial. Elle se montrait identique à une benzoylène-urée, qui avait été préparée suivant la méthode de Griess en chauffant un mélange d'acide anthranilique et d'urée en proportions mo-

---

1) Voir the Pharm. Journal and Transactions. Nov. 1890 et Fischer, Pharm. Zeitung 1889, n°. 42.

2) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **23**, p. 3043 et 3431.

3) id. id. **19**, p. 1399.

4) id. id. **2**, p. 415.

léculaires. Cette identité résulte aussi du fait que les propriétés des dérivés mono- en diméthyliques, préparés selon les indications de M. ABT [1]), étaient les mêmes pour les deux urées.

En employant 2 mol. d'hypobromite sur 1 mol. de phtaldiamide nous avons obtenu une benzoylène-urée bromée.

On peut interpréter la transformation de la phtaldiamide en benzoylène-urée en donnant à l'amide la formule symétrique $C_6H_4 < \begin{matrix} COAzH_2 \\ COAzH_2 \end{matrix}$ ou dissymétrique $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ \diagup \\ C \end{matrix} > O$ $< \begin{matrix} AzH_2 \\ AzH_2 \end{matrix}$.

Il nous semble impossible de se décider à présent définitivement en faveur de l'une des deux. Les résultats de M. WISLICENUS [2]) rendent la dernière probable. On arrive à la même conclusion quand on donne à la phtalimide la formule dissymétrique; la facilité avec laquelle celle-ci se convertit en amide rend très-probable l'hypothèse que l'amide et l'imide aient une constitution analogue. Les expériences de M. SANDMEIJER [3]) forment un argument en faveur de la formule dissymétrique de l'imide. Les recherches cependant de M. KUHARA [4]) et de M. AUGER [5]) ont fait voir, qu'en faisant réagir de l'ammoniaque sur du chlorure de phtalyle, auquel il faut probablement attribuer la formule dissymétrique, on n'obtient pas la phtalimide connue; ces chimistes ont isolé des corps isomères. Nous nous occupons de recherches expérimentales pour tâcher d'établir la constitution de la phtalimide [6]) et de ses isomères.

---

1) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **39**, p. 140.

2) LIEBIG's Annalen der Chemie **242**, p. 40.

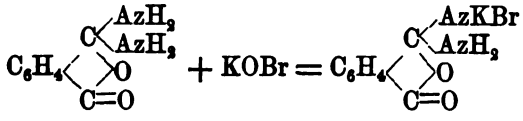
3) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **18**, p. 1499.
Voir aussi LIEBERMANN id. **19**, p. 2283.

4) American Chem. Journal **3**, p. 26.

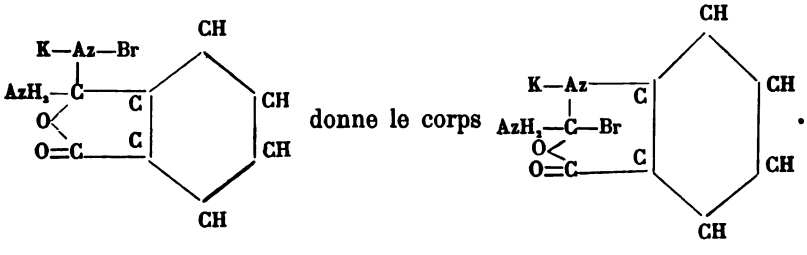
5) Bull. de la Société Chimique **49**, p. 345.
Annales de Chimie et de Physique 6e Ser. **22**, p. 289.

6) Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué à une solution, préparée à froid, de chlorure de phtalyle dans un excès d'ammoniaque, on

En adoptant pour la phtaldiamide la constitution dissymétrique on peut facilement se rendre compte de sa transformation en benzoylène-urée. On a d'abord la réaction suivante:



Puis a lieu une migration moléculaire analogue à celle que nous admettons lors de la transformation du sel de potassium de la bromamide succinphénylamique en acide phényluréidopropionique [1]). Le sel de potassium de la bromamide phtalamique



Dans la solution alcaline celui-ci se décompose et on obtient le sel de potassium de l'acide orthouréidobenzoïque $C_6H_4<^{AzH-CO-AzH_2}_{COOK}$. Or comme nous avons pu le dé-

---

obtient un corps isomère à la phtalimide. Cette β-imide a des propriétés acides; elle se dissout dans une lessive de carbonate de potassium avec dégagement d'acide carbonique et elle se dépose de nouveau quand on ajoute de l'acide chlorhydrique. L'eau bouillante la décompose facilement. Le point de fusion en tube capillaire diffère selon la manière dont on chauffe; on le trouve généralement entre 180° et 190°. En chauffant d'avantage, la masse fondue se fige et se transforme en phtalimide ordinaire (α-imide).

Cette β-imide est sans aucun doute identique à celle que M. KUHARA a obtenue une fois, mais qu'il n'a pu retrouver. En travaillant suivant le précepte de M. AUGER nous n'avons jusqu'à présent pu isoler que l'imide de M. KUHARA: nous ne considérons cependant pas nos expériences comme décisives.

1) Ce Recueil IX, p. 37.

montrer directement, ce sel est peu stable et se transforme facilement, même en solution alcaline, dans le sel de potassium de la benzoylène-urée $C_6H_4<\begin{matrix}AzH—CO\\ |\\ CO—AzK\end{matrix}$.

Nous remercions M.M. van Breukeleveen et Docters van Leeuwen du dévouement, avec lequel ils nous ont assisté dans ces recherches.

Delft
Amsterdam, Mars 1891.

Sur un sel triple de l'acide nitreux $PbCu\ K_2(AzO_2)_{09}$

PAR M. VAN LESSEN.

A la demande de M.M. les professeurs BEHRENS et HOOGEWERFF, j'ai entrepris l'analyse d'un des sels nouveaux, trouvés par le premier de ces Messieurs, lors de ses études microchimiques (Voyez Annales de l'Ecole Polytechnique 1891 et FRESENIUS, Zeitschrift für Analytische Chemie XXX, p. 125).

Quand on ajoute, en opérant avec des solutions aqueuses, un mélange de $Cu(AzO_3)_2$ et de $Pb(C_2H_3O_2)_2$ à une quantité assez abondante de $KAzO_2$ en y mêlant de l'acide acétique, on voit, observé au microscope, se former un précipité de cristaux apparamment noirs de forme cubique.

Lavés à l'alcool et séchés à l'air les cristaux montrent une couleur verte très foncée (noir verdâtre) et sont luisants. La touche des cristaux a une couleur brune.

Le poids spécifique à 15° fut trouvé 3.345.

La solution aqueuse à une teinte vert-jaunâtre. Par l'évaporation libre à l'air, il se dépose des cristaux qui, observés au microscope, se présentent sous forme d'hexagones minces d'une teinte brun jaunâtre. En ajoutant une goutte d'une solution aqueuse concentrée de $KAzO_2$ et un peu d'acide acétique on voit d'un coup changer ces corps en des cristaux, ressemblant pour la forme et la couleur exactement aux cristaux cubiques de couleur noir verdâtre du

sel primitif. Ces transformations, de même que celles qui ont lieu quand la solution aqueuse est chauffée à 70° sont encore en étude.

L'analyse du sel a fourni les dates suivantes. Il est anhydre et peut être séché sans décomposition à une température de 110° ou 120°. De la solution aqueuse le plomb fut séparé avec de l'acide sulfurique, le cuivre par le courant électrique, enfin le potassium fut dosé comme K_2SO_4.

L'acide nitreux, dont les réactions connues furent observées dans la solution aqueuse du sel, fut dosé à l'état d'azote (méthode Dumas):

I. 0.8986 grammes du sel donnèrent:
0.4371 gr. $PbSO_4$ équivalent à 0.2985 gr. Pb.
0.0912 gr. de cuivre.
0.2412 gr. de K_2SO_4 équivalent à 0.1097 gr. K.

II. 2.1541 gr. du sel donnèrent:
0.2181 gr. de Cu.

III. 0.2071 gr. du sel donnèrent 23.52 c. c. d'azote à une température de 10.5° et une pression barométrique de 757.5 m.m. ou 0.02793 gr. d'azote équivalent à à 0.091566 gr. AzO_2.

Ces chiffres montrent que le sel contient 1 atome de Pb sur 1 atome de Cu et sur 2 atomes de K: ainsi la composition est entièrement différente et bien plus simple que celle du sel cobaltique correspondant analysé par Stromeyer (voyez Gmelin-Kraut T. III, p. 527).

La composition est la suivante:

	Trouvé.			Calculé selon la formule
	I.	II.	III.	$PbCuK_2(AzO_2)_6$.
Pb	33.22			33.15
Cu	10.15	10.12		10.14
K	12.05			12.53
AzO_2			44.21	44.22

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

III.

Les relations isodimorphiques des azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins et de l'argent.

Une des découvertes les plus frappantes dans le domaine de l'isomorphisme c'est celle de M. MALLARD en 1884 concernant l'isodimorphisme des chlorates et des azotates, qui se manifeste dans les sels sodiques et potassiques.

Par là les azotates sont réunis au groupe des chlorates, bromates et iodates et en même temps l'analogie des quatre acides est un fait constaté.

Le tableau suivant contient les sels alcalins et argentiques de ce groupe étendu; ils ont été examinés au point de vue cristallographique. Il est à remarquer que M. RETGERS a comblé par des observations optiques la lacune qui existait par rapport au système cristallin des iodates sodique et argentique et du bromate ammonique, dont l'isomorphisme

1) Z. f. physikal. Chem. V. p. 452 et suiv.

avec les chlorates ammonique et potassique semble être très-probable.

Composition.	Système cristallin et proportion des axes.				
$KAzO_3$	—	—	—	Rhombique 0.591 : 1 : 0.701	—
$KClO_3$	—	—	—	—	Monoclinique 0.8256 : 1 : 2.31 $\beta = 89°47'$
$KBrO_3$	—	—	Hexagonal 1 : 1.3542	—	—
KIO_3	Régulier	—	—	—	—
$(AzH_4)AzO_3$	—	—	—	Rhombique 0.9657 : 1 : 0.8514	—
$(AzH_4)ClO_3$	—	—	—	—	Monoclinique
$(AzH_4)BrO_3$	—	—	—	—	Monoclinique
$(AzH_4)IO_3$	—	Quadratique	—	—	—
$NaAzO_3$	—	—	Hexagonal 1 : 0.8276	—	—
$NaClO_3$	Régulier	—	—	—	—
$NaBrO_3$	Régnlier	—	—	—	—
$NaIO_3$	—	—	—	Rhombique	—
$AgAzO_3$	—	—	—	Rhombique 0.943 : 1 : 1.3697	—
$AgClO_3$	—	Quadratique	—	—	—
$AgBrO_3$	—	Quadratique	—	—	—
$AgIO_3$	—	—	—	Rhombique	—

L'étude de ce tableau nous apprend: 1°. que des corps d'une composition tout à fait analogue peuvent cependant adopter toutes les formes cristallines possibles, indépendantes l'une de l'autre, 2°. qu'on ne trouve que rarement un isomorphisme direct entre des corps de composition analogue, tandis que probablement il y a entre tous ces corps un rapport d'isodimorphisme.

Selon l'opinion de l'auteur la modification stable et les diverses modifications instables, souvent nombreuses, d'un même corps représentent divers degrés de polymérisation ou de métamérie. Or parce que ces différentes espèces de poly-

mérie et l'arrangement des molécules ont une grande influence sur la forme cristalline, de sorte qu'ils nous cachent l'influence de la composition des molécules les plus simples ou gazeuses, il est clair que la comparaison des cristaux des substances pures a peu de valeur. Supposons que nous ayons devant nous un prisme de $KAzO_3$, un rhomboèdre de $NaAzO_3$, une tablette de $KClO_3$ et un cube de $NaClO_3$ et que la composition de ces sels nous soit inconnue, à coup sûr l'idée ne nous viendrait pas que nous avons affaire à des corps analogues à un point de vue chimique et cependant nous n'en douterions plus en voyant que ces composés peuvent former des sels mixtes.

Ce n'est que dans les cas relativement rares de l'isomorphisme direct, où la similitude de la forme se trouve de concert avec la faculté de former des cristaux mixtes, qu'on pourra admettre comme probable un même degré de polymérisation. Mais c'est justement la rareté des cas d'isomorphisme direct qui restreint à un haut degré la valeur de cette propriété pour la chimie.

Par contre, c'est l'étude de l'isodimorphisme qui aura une grande importance à l'avenir. En effet c'est par là qu'on pourra s'affranchir de l'influence de la polymérisation qui tend à nous cacher l'état véritable des choses et qu'on pourra s'attendre à des résultats et des découvertes fécondes. L'isodimorphisme des chlorates et des azotates, découvert par M. Mallard, nous en fournit un exemple éclatant, en tant qu'il nous convainc que les acides chlorique et azotique sont des acides analogues, et que dans ces composés l'azote et le chlore fonctionnent comme des métalloides pentavalents. Il en est de même de l'isodimorphisme de la plupart des sels argentiques avec les sels alcalins, qui montre clairement que l'argent est un métal univalent appartenant au groupe des métaux alcalins. C'est encore par l'existence de l'isodimorphisme qu'on pourra constater probablement dans la suite l'analogie du cadmium et du béryllium avec le zinc et les autres membres du groupe où paraît ce métal (Mn, Fe, Co, Ni, Mg.)

Remarquons à cette occasion que dans les recherches de ce genre on est à peu près indépendant de la différence par rapport au nombre des molécules d'eau de cristallisation; citons comme exemple la formation de cristaux mixtes à 7 H_2O par le sulfate cuivrique avec les sulfates zincique et ferreux, bien que le sel cuivrique contienne 5 H_2O et ses congénères ferreux et zincique 7 H_2O. Tandis que la forme stable du sulfate cuivrique est monoclinique, la modification instable de ce sel paraît rhombique dans le sel mixte qu'il forme avec le sulfate zincique, et monoclinique dans celui qui contient le sulfate ferreux. Cependant la présence du sulfate cuivrique dans ces sels mixtes prouve suffisamment que le cuivre appartient au groupe du fer et du zinc.

L'étude de l'isomorphisme direct a encore ce désavantage que le phénomène fait souvent défaut là où nous l'aurions attendu. Citons par exemple le potassium et l'ammonium; les chlorures, les sulfates et presque tous les sels doubles de ces métaux sont isomorphes, mais les azotates ont des formes cristallines différentes. Le sodium et le lithium sont presque toujours isomorphes mais les chlorates ont un degré différent de polymérisation et se présentent par là sous des formes totalement différentes. Un exemple encore plus frappant c'est celui des métaux K, Rb et Cs qui, quoique éminemment isomorphes dans la plupart des sels, donnent cependant des platoiodoazotites de composition analogue mais appartenant à trois systèmes cristallins différents:

K_2, $AzO_4I_2 . Pt + 2$ aq .... quadratique
Rb_2, $AzO_4I_2 . Pt + 2$ aq .... triclinique
Cs_2, $AzO_4I_2 . Pt + 2$ aq .... monoclinique.

Les trois sels, quoique montrant une analogie de forme frappante, ne sont cependant pas isomorphes.

Remarquons encore qu'on rencontre des cas d'isodimorphisme où les modifications stable et instable ont une grande ressemblance quant à la forme, comme par exemple les platoiodoazotites cités et les composés $BeSO_4 + 4$ aq et $BeSeO_4 + 4$ aq, mais d'autres où cette ressemblance n'existe

pas du tout ($KAzO_3$ et $(AzH_4)AzO_3$; K_2SO_4 et Na_2SO_4 etc.).

Cette différence cependant n'a aucune importance pratique et en tout cas il faudra recourir à la préparation de cristaux mixtes pour avoir la preuve incontestable d'une composition analogue. M. Retgers insiste surtout sur la nécessité de n'employer pour l'étude de l'isodimorphisme que des cristaux mixtes irréprochables et homogènes, d'employer le microscope pour la recherche des propriétés optiques et des réactions microchimiques et d'éviter surtout la confusion de l'isomorphisme avec la morphotropie. La formation de cristaux-enveloppes, l'orientation parallèle n'ont aucune valeur comme critéria pour l'existence de l'isomorphisme, parce que ces phénomènes se produisent même pour des substances qui ne sont ni isomorphes, ni morphotropes (comme pour le quartz et le feldspath dans le granite graphique).

Quant à la manière de se procurer des produits tout à fait homogènes, on fera bien d'opérer avec des quantités relativement grandes des solutions mélangées en proportions différentes et de n'examiner que les premiers cristaux qui paraissent dans le liquide. En outre on aura soin de faire autant que possible l'examen complet de tous les produits d'une série de cristaux mixtes et de prendre garde à l'existence de sels doubles et à la possibilité de lacunes considérables dans les séries de cristaux mixtes [1]).

L'auteur donne l'aperçu suivant des cas divers qui se rencontrent dans la formation des cristaux mixtes.

1. Isomorphisme direct avec formation d'une série complète de cristaux mixtes, comme pour $MgSO_4 + 7$ aq et $ZnSO_4 + 7$ aq. Les deux sels se mélangent en toute proportion.

2. Isomorphisme direct avec une lacune plus ou moins considérable dans la série des cristaux mixtes. Les deux corps ne se mélangent qu'à un degré restreint à cause de petites différences entre les angles des cristaux et entre les

---

1) Voir: les mémoires antérieurs de l'auteur sur l'isomorphisme dans le Tome IX.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

volumes moléculaires. (Exemples: KH_2PO_4 et $(AzH_4)H_2PO_4$; $BaCl_2 + 2$ aq et $SrCl_2 + 2$ aq).

Isodimorphisme, allant probablement toujours de pair avec une lacune dans la série des cristaux mixtes.

A un point de vue pratique on peut encore distinguer les cas suivants:

3. Les deux corps ont une forme totalement différente et se mélangent en proportions considérables, de sorte qu'il est très facile de constater l'existence de l'isodimorphisme, comme dans le cas de $MgSO_4 + 7$ aq et $FeSO_4 + 7$ aq, de $NaClO_3$ et $AgClO_3$, etc.; la lacune en ce cas n'est pas très considérable.

4. Les deux corps se ressemblent beaucoup, p. e. $BeSO_4 + 4$ aq et $BeSeO_4 + 4$ aq. Un examen optique minutieux est nécessaire pour distinguer les deux corps morphotropes. On peut confondre ce cas avec celui qui a été cité sous 2, si l'on néglige l'examen des propriétés optiques.

5. Les deux corps ne se mélangent qu'en quantités minimes, de sorte qu'il n'est pas question d'une analyse quantitative et qu'on ne peut attester la présence de la seconde substance que par des réactions microchimiques sur des fragments tout à fait homogènes et limpides ($KAzO_3$, $NaAzO_3$ et $KClO_3$, $NaClO_3$). La lacune dans la série est en ce cas très considérable. Elle embrasse souvent les 99 pct.

La chose se complique encore d'avantage, quand il y a en outre formation d'un sel double. On peut donc distinguer encore les cas suivants:

6. Isodimorphisme avec formation d'un sel double:

On rencontre au milieu de la série un sel double isolé, c'est à dire une combinaison chimique des deux corps qui ne forme pas de cristaux mixtes avec un des sels simples, mais ces derniers se mélangent d'ordinaire encore en proportion très restreinte; on n'en obtient la preuve que par des réactions microchimiques. Ce cas se rencontre fréquemment (exemples: $KAzO_3$, $AgAzO_3$; $KClO_3$, $AgClO_3$; K_2SO_4, Na_2SO_4; $CaCO_3$, $MgCO_3$ (Dolomies); $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ (Pyroxènes) etc. La connaissance de ce cas est importante; en effet,

quand le sel double — ce qui arrive souvent — ressemble beaucoup à un des sels simples, (en d'autres termes, quand on a un cas de morphotropie) ce phénomène complexe pourrait être confondu avec le cas d'isomorphisme direct.

7. Les sels ne forment pas de cristaux mixtes mais seulement un sel double. En ce cas il n'est question ni d'isomorphisme, ni d'isodimorphisme.

8. Les sels ne forment pas de cristaux mixtes ni de sel double; il se séparent à l'état pur pendant la cristallisation.

Ce n'est que par la connaissance de tous ces cas compliqués qu'on peut se garder des conclusions prématurées et que l'on apprendra à apprécier à sa juste valeur la propriété précieuse qu'ont les substances isomorphes et isodimorphes de former des cristaux mixtes.

Remarquons encore que dans les huit cas cités la diminution de l'analogie chimique va de pair avec l'affaiblissement graduel de la faculté de former des cristaux mixtes. Seulement il est à regretter que les gradations diverses que nous venons d'indiquer ne soient pas toujours très saillantes mais présentent souvent des transitions insensibles.

A. C. O.

Sur quelques propriétés remarquables du chlorure cuivrique à un point de vue thermique,

PAR M.M. L. TH. REICHER ET CH. M. VAN DEVENTER [1]).

Les considérations thermodynamiques concernant l'équilibre entre une solution saturée d'un sel et le composé à l'état solide mènent à la conclusion, que la solubilité à différentes

1) Z. f. phys. Chem. V, p. 559 et suiv.

températures est déterminée par le signe positif ou négatif de la chaleur de dissolution; la solubilité augmente en élevant la température quand la chaleur de solution est négative et elle diminue dans la même circonstance si la chaleur de solution est positive. M.M. VAN 'T HOFF [1]) et LE CHÂTELIER [2]) arrivèrent presque simultanément à ce résultat. M. LE CHÂTELIER remarque encore qu'à un point de vue théorique la chaleur de dissolution représente la chaleur de dissolution (fictive) du sel dans sa solution saturée; il fixe l'attention sur le fait que cette valeur théorique et la chaleur de dissolution dans une grande quantité d'eau diffèrent considérablement entre elles et qu'elles pourraient même avoir un signe tout contraire. Il fait mention du chlorure cuivrique comme d'un sel, qui se dissout dans une grande quantité d'eau avec développement de chaleur, mais avec absorption de chaleur dans la solution saturée, sans appuyer cependant cette assertion par des expériences. On peut déduire la chaleur de dissolution théorique de l'effet thermique déterminé par M. THOMSEN en diluant une solution concentrée et on arrivera au résultat que cette chaleur théorique est négative.

Si ces observations et les conclusions qu'on peut en déduire sont justes, la solubilité du chlorure cuivrique doit augmenter en élevant la température et en outre le sel doit offrir ce phénomène remarquable, qu'il se dissout dans des solutions de concentrations diverses sous changement du signe indiquant l'effet thermique.

M.M. REICHER et VAN DEVENTER crurent important de contrôler la valabilité de ces déductions par des expériences détaillées.

Par la méthode de M. VICTOR MEYER ils déterminèrent la solubilité dans l'eau du chlorure cuivrique à 17° et à 31°.5. Voici le résultat de ces expériences:

---

1) Archives Néerlandaises 20.
2) C. R. 85, p. 440.

100 parties de la solution contiennent à 17° 43.06 parties de $CuCl_2$ anhydre.

100 „ „ „ „ „ à 31.°5 44.7 parties de $CuCl_2$ anhydre.

Une expérience antérieure de M. ENGEL [1]) donna pour résultat que 100 parties de la solution contiennent à 0° 41.4 parties de sel anhydre. La combinaison de ces trois résultats prouve que la ligne quî en représente la solubilité est une droite et qu'on peut représenter cette solubilité par la formule

$$y_0^t = 41.4 + 0.105\,t$$

dans laquelle y représente la quantité de $CuCl_2$ contenue à t° dans 100 parties de la solution saturée.

Les expériences citées montrent clairement que la solubilité du composé $CuCl_2 . 2\,aq$ augmente en élevant la température et que par conséquent la chaleur de dissolution théorique doit être négative.

Les auteurs déduisirent de leurs propres expériences et de celles de M. THOMSEN ce résultat, que la chaleur de dissolution d'une molécule de sel cristallisé hydraté dans la quantité d'eau requise pour avoir une solution saturée est $= -0.8$ Cal. Ce fait semble indiquer que la chaleur de dissolution diminuera à mesure que la concentation s'accroîtra et qu'elle finira par devenir négative.

Afin de vérifier cette conclusion les auteurs déterminèrent l'effet thermique produit par la cristallisation instantanée du composé $CuCl_2 . 2\,aq$ dans sa solution saturée. En faisant refroidir le liquide saturé à 48° dans un bain d'eau de 35° et en provoquant par l'introduction d'un peu de chlorure cuivrique la cristallisation de la solution refroidie jusqu'à 31° et par conséquent sursaturée à cette température, ils virent le thermomètre monter de 30°.5 jusqu'à 31°.1, bien

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. (6). **17**, p. 350.

que la température du bain baissât toujours. La chaleur de cristallisation était donc positive. Attendu que la quantité de sel qui s'était séparée était relativement minime on peut admettre approximativement que la cristallisation a eu lieu dans une solution saturée de concentration constante et que la chaleur développée a rapport à une séparation de sel d'une telle solution. Or, parce que la chaleur de cristallisation est positive, la chaleur de dissolution doit être négative.

M.M. Reicher et van Deventer ont encore exécuté quelques expériences sur la chaleur de dilution du chlorure cuivrique hydraté et déduisirent enfin de leurs résultats et de ceux de M. Thomsen les effets thermiques consignés dans le tableau suivant:

1	mol. de	$CuCl_2 . 2 aq$	se dissout	dans	8	mol.	d'eau	en développant	— 0.8	Cal.
1	"	"	"	"	10.124	"	"	"	— 0.16	"
1	"	"	"	"	10.53	"	"	"	— 0.054	"
1	"	"	"	"	18	"	"	"	+ 0.83	"
1	"	"	"	"	19.9	"	"	"	+ 1.177	"
1	"	"	"	"	28	"	"	"	+ 1.658	"
1	"	"	"	"	48	"	"	"	+ 2.536	"
1	"	"	"	"	98	"	"	"	+ 3.252	"
1	"	"	"	"	198	"	"	"	+ 3.71	"
1	"	"	"	"	398	"	"	"	+ 4.21	"

Par une transformation mathématique ils arrivèrent aux chiffres suivants représentant la chaleur de dissolution de différentes quantités de sel dans la même quantité d'eau.

198 molécules d'eau dissolvent:

1	mol. de	$CuCl_2 . 2 aq$	avec un	développement	de		+ 3.71	Cal.
2.02	"	"	"	"	"	"	+ 6.569	"
4.15	"	"	"	"	"	"	+ 10.524	"
7.07	"	"	"	"	"	"	+ 11.722	"
9.95	"	"	"	"	"	"	+ 11.71	"
11	"	"	"	"	"	"	+ 9.13	"
18.8	"	"	"	"	"	"	— 1.019	"
19.56	"	"	"	"	"	"	— 3.129	"
24.75	"	"	"	"	"	"	— 19.8	"

Ces résultats furent encore vérifiés par des expériences directes. En dissolvant subitement une molécule de $CuCl_2 . 2\,aq$ dans une solution contenant 8 mol. de $CuCl_2 . 2\,aq$ sur 198 mol. d'eau, le thermomètre baissa de 11°.740 jusqu'à 11°.720. En faisant la même expérience avec 0.9 mol. de $CuCl_2$, 2 aq et une solution de 6.6 mol. de sel dans 198 mol. d'eau le thermomètre monta de 12°.470 jusqu'à 12°.500.

A. C. O.

Contribution à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

IV.

Sur la morphotropie.

C'est un fait acquis à la science, constaté par des recherches nombreuses, qu'il existe, à part des substances vraiment isomorphes, cristallisant toujours dans le même systéme, une classe de corps dont la similitude de forme ne se manifeste que dans l'aspect et les angles.

Après que plusieurs savants, tels que LAURENT, PASTEUR, NICKLÈS, DELAFOSSE et d'autres eurent étudié plusieurs exemples de ce phénomène, M. GROTH commenca en 1870 une recherche systématique concernant le sujet en question en déterminant l'influence que les substitutions successives des différents atomes d'hydrogène du benzène par les radicaux hydroxyle, nitryle, chlore et brome exercent sur la forme cristalline. Il découvrit le fait remarquable que les cristaux des produits de substitution montrent entre eux certaines

---

1) Z. f. physikal. Chem. VI, p. 193 et suiv.

relations qui se manifestent d'ordinaire par le fait que deux des axes conservent la même proportion, tandis que le troisième axe subit un changement plus ou moins considérable. M. Groth donna à ce phenomène le nom de morphotropie.

Remarquons tout de suite que ces régularités se manifestaient comme dans plusieurs cas observés auparavant par M. Laurent, malgré la différence du système cristallin auquel appartenaient les dérivés. Ainsi par exemple le benzène rhombique devient monoclinique quand le chlore est substitué à l'hydrogène, tandis que les angles du prisme restent à peu près de la même grandeur.

Des recherches cristallographiques de date plus récente ont montré que les corps qui ont entre eux une certaine relation chimique, présentent quelquefois de frappantes analogies de forme; mais en même temps on rencontre des cas d'une relation cristallographique très éloignée et parfois encore on ne peut constater aucune trace d'analogie de forme.

Quoiqu'il en soit, les termes de „morphotropie" et de „relations morphotropiques" se sont introduits dans la chimie et la minéralogie sans qu'on ait donné une définition rigoureuse du sens qu'on y attache. Il est vrai que, pour que deux corps soient morphotropes, il faut qu'ils aient une connexion chimique et cristallographique plus ou moins étroite, mais c'est justement la latitude de ces notions qui cause des difficultés.

En tâchant de préciser un peu plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici la différence entre les diverses analogies de forme en rapport avec la composition chimique, M. Retgers incline à distinguer les trois groupes suivants de corps cristallisés:

1°. Corps isomorphes, présentant l'analogie de forme et de composition chimique.

2°. Corps morphotropes, présentant l'analogie de forme et une certaine relation chimique.

3°. Corps isogones, présentant l'analogie de forme sans aucune connexion on relation chimique.

Les caractères distinctifs des corps isomorphes sont les analogies chimique et crystallographique, la faculté de donner des cristaux mixtes et le changement continu des propriétés physiques avec la composition chimique. La grande utilité de la recherche des propriétés physiques ressort surtout quand il s'agit de corps qui appartiennent au système régulier, où la distinction de corps isomorphes, isotropes et isogones doit être maintenue. En effet c'est par là qu'on peut se convaincre que les composés KCl, RbCl, NaCl et $NaClO_3$, quoique cristallisant tous en cubes, ne sont pas tous isomorphes entre eux. Les chlorures potassique et rubidique sont isomorphes, les chlorures potassique et sodique ne le sont pas et c'est le même cas pour le chlorure et le chlorate sodique qui ne sont qu'isogones. Le résultat d'une minutieuse recherche cristallographique est en accord avec celui de l'examen des propriétés physiques. Le chlorure sodique est holoédrique, les chlorures potassique et rubidique sont hémiédriques, le chlorate sodique est tétartoédrique. Or l'on sait que pour former des cristaux mixtes, les sels simples doivent avoir le même degré de hémiédrie.

C'est encore par l'étude des propriétés physiques qu'on se convainc que les composés $CaCO_3$, $MgCO_3$ et $CaMgC_2O_6$, quoique cristallisant sous la forme de rhomboèdres en tout point semblables, ne sont cependant pas isomorphes.

En passant sous silence le groupe des corps isogones, dont l'analogie de forme n'est qu'entièrement fortuite, nous remarquons que les corps morphotropes présentent une certaine relation chimique et cristallographique. La relation chimique se manifeste souvent par la circonstance que les deux corps ont un noyau moléculaire commun et que la différence entre leur composition chimique n'est pas très importante. Citons par exemple les combinaisons de quelques sels avec un nombre différent de molécules d'eau ou d'ammoniaque, les fluosilicates par rapport aux oxyfluoniobates et aux oxyfluomolybdates ; et en général les corps qui sui-

vant la dénomination de M. Marignac présentent l'isomorphisme de masse.

Quant à la relation cristallographique il est à remarquer que les corps morphotropes ont un aspect analogue et que les angles des cristaux présentent une certaine analogie, quoique moins complète que dans les substances isomorphes, mais que l'identité du système cristallin et le degré de hémiédrie ne sont pas de rigueur. Les corps hexagonaux et pseudo-hexagonaux, quadratiques et pseudo-quadratiques, holoédriques et hémiédriques peuvent être morphotropes. Ces corps cependant n'ont pas comme les corps isomorphes, la faculté de former des cristaux mixtes, et c'est là le point cardinal.

Ainsi par exemple K_2SO_4 est isomorphe avec Rb_2SO_4, mais il est morphotrope avec le composé $(K, Na)SO_4$; $MgCO_3$ est isomorphe avec $FeCO_3$, mais morphotrope avec $MgCaC_2O_6$ etc.

M. Retgers fait ressortir surtout le fait que ce n'est pas la pesanteur mais la grosseur ou le volume du noyau moléculaire qui joue un rôle décisif dans la formation des corps morphotropes. A. C. O.

Contribution à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

V.

L'isomorphisme des sulfates potassique et sodique.

Un des exemples les plus instructifs de relations d'isomorphisme compliquées, c'est celui des deux sulfates alcalins, qui ont souvent été l'objet de recherches chimiques et cristallographiques.

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, IV, p. 205 et suiv.

Le sulfate potassique (K_2SO_4) se cristallise toujours à l'état anhydre en cristaux rhombiques qui cependant ont un aspect hexagonal distinct.

Le sulfate sodique (Na_2SO_4) se cristallise à la température ordinaire avec 10 molécules d'eau (sel de GLAUBER); au dessus de 33° C. il se sépare des solutions saturées à l'état anhydre en cristaux rhombiques qui n'ont pas l'aspect hexagonal.

Est ce que les deux sels sont isomorphes? Et qu'observe-t-on quand on les fait cristalliser dans une solution commune?

M. RETGERS en abordant ces questions commence par donner un aperçu des observations qui ont été faites par divers chimistes sur le sel qui se sépare par cristallisation d'une solution mélangée et sur le produit accessoire qu'on obtient dans la fabrication de l'iode et connu en Angleterre sous le nom de „plate sulphate of potash."

H. ROSE [1]) fut le premier qui soumit à un examen approfondi les produits de la cristallisation des solutions mélangées des deux sulfates. Il trouva que ces solutions déposaient à la température ordinaire un sel double anhydre et non pas le sel sodique à 10 H_2O et que ce sulfate potassico-sodique avait presque exactement la forme du sulfate potassique. Ses analyses, exécutées de différentes manières, n'amenèrent pas à une décision quant à la composition du sel double ($2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ ou $3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$).

MITSCHERLICH [2]) décrivit les cristaux hexagonaux du sulfate alcalin, qu'on tire du kelp (plate sulphate of potash) et déclara (à tort) qu'ils consistent en sulfate potassique pur, ce qui mènerait à la conclusion d'un sel dimorphe. Cependant les recherches d'autres chimistes tels que M.M. GLADSTONE [3]), PENNY [4]), VON HAUER [5]), SCACCHI [6]), RAMMELS-

---

1) Ann. de Pogg. **52**, p. 452 (1841).
2) „ „ „ **58**, p. 468 (1843).
3) Quarterly Journ. of the Chem. Soc: **6**, p. 106 (1854).
4) Philos. Magaz. **10**, p. 401 (1855).
5) J. f. prakt. Chem. **83**, p. 456 (1861).
6) Della polisimmetria dei cristalli.

BERG [1]), MAHONY [2]), WYROUBOFF [3]), etc., ne laissèrent aucun doute sur le contenu en sodium des sels en question.

Les résultats de ces divers savants ne s'accordaient pas du tout. Quelques-uns admettaient l'isomorphisme des deux sulfates anhydres, d'autres l'isomorphisme des sels simples et du sel double. Quant à la composition chimique, le tableau suivant donne un aperçu succinct des résultats obtenus par l'analyse:

$5\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (GLADSTONE)
$3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (PENNY)
$2^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (SCACCHI)
$2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (ROSE)
$1^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (id.)
$1^1/_3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (v. RATH).

M. RETGERS a pris à tâche d'élucider la question et de faire cesser l'incertitude concernant la composition du sel double et l'existence ou la non-existence de l'isomorphisme entre les deux sulfates simples. Il tria soigneusement les cristaux obtenus par la cristallisation d'une solution mélangée par la méthode de suspension que nous avons décrite dans ce Recueil [4]). Les cristaux les plus pesants, consistant probablement en sel double pur, furent concassés et la poudre brute fut soumise au même traitement. L'analyse de la matiére purifiée autant que possible fut exécutée suivant la méthode de M. FINKENER ou en déterminant le contenu en potassium au moyen de l'acide chloroplatinique.

Il obtint de la sorte 77.3 pct. de K_2SO_4 pour les cristaux triés et 77.9 pct. de K_2SO_4 pour la poudre fractionnée. La formule $3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ exige 78.62 pct. de K_2SO_4. Le fait que le poids spécifique du sel double fractionné de

---

1) Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **17**, p. 56 (1865).
2) Chem. News **21**, p. 150 (1870).
3) Bull. Soc. Min. **2**, p. 98 (1879).
4) T. VIII, p. 340 et suiv.

provenance diverse, est toujours identique, est une preuve éclatante qu'il n'existe qu'un seul sel double, ayant la composition indiquée.

Ayant ainsi établi la composition du sulfate potassico-sodique, l'auteur procéda à un examen minutieux des produits obtenus par la cristallisation des solutions mélangées. Nous ne le suivrons pas dans la description cristallographique détaillée des sels simples et du sel double, mais nous donnerons seulement les résultats remarquables à un point de vue chimique.

Commerçons donc par remarquer que les tables plates hexagonales du sel double, tiré du kelp ou de la nature (comme celui qu'on a trouvé dans le sel gemme de Roccalmuto en Sicile) et qui se distinguent des formes prismatiques ou pyramidales du sel préparé d'une solution de sulfates mélangées, prennent de même naissance quand on ajoute à cette dernière une certaine quantité de chlorure sodique. Le chlorure potassique au contraire, n'exerce pas cette influence.

La préparation du sulfate potassique et du sel double sous forme de cristaux bien terminés n'offre, du reste, pas de difficulté. Celle du sulfate anhydre pur [1]) n'est pas si facile. On parvient parfaitement au but en faisant cristalliser par le refroidissement ou par l'évaporation à la température ordinaire une solution de sulfate sodique contenant une proportion assez forte de chlorure sodique.

Quand on compare alors entre eux les cristaux des deux sels simples et du sel double, on est frappé tout de suite par l'analogie des formes que présentent le sulfate potassique et le sel double; la grande analogie par rapport à l'aspect et à la grandeur des angles entre le sel double hexa-

---

1) M. Retgers a prouvé par des expériences soigneuses que le sel obtenu au dessus de 33° est bien réellement anhydre et n'a pas la composition $Na_2SO_4 + H_2O$, que lui donne M. Thomsen. Le produit examiné par ce chimiste était souillé d'une certaine quantité de sel à $10\,H_2O$.

gonal et le sulfate potassique pseudo-hexagonal est bien remarquable; ce fait et l'analogie de composition chimique nous donnent un des meilleurs exemples de la morphotropie.

Il en est tout autrement du sulfate sodique anhydre. Ses cristaux n'ont nullement l'aspect hexagonal et ne sont pas comparables à ceux du sulfate potassique ou du sel double. L'auteur le démontre amplement par des considérations de nature crystallographique.

Un point important dans les recherches sur l'isomorphisme, c'est le poids spécifique des sels à comparer.

Or M. Retgers a trouvé en moyenne:

pour le p. s. de	K_2SO_4	2.666 à 20°
„ „ „	Na_2SO_4	2.673 à 15°
„ „ du sel double		2.695 à 15°.

Le fait remarquable que le sel double est plus pesant qu'un des deux sels simples donne immédiatement la preuve qu'on a affaire à un composé chimique et non pas à un mélange isomorphe. La contraction du volume est donc en ce cas très considérable.

On peut encore tirer cette conclusion des poids spécifiques, que le sulphate potassique et le sulfate sodique ne sont pas isomorphes et ont un degré différent de polymérisation. En effet le sulfate sodique est plus pesant que le sulfate potassique, contrairement à ce qu'on serait en droit de supposer, si l'on remarque que le poids atomique de Na est plus petit que celui de K. En accord avec ce fait les volumes moléculaires des deux sels diffèrent notablement; celui de K_2SO_4 est $= 65.27$, tandis que celui de Na_2SO_4 est $= 53.12$.

Une autre constante physique, qui rend des services importants dans la distinction entre les composés chimiques et les mélanges isomorphes, c'est le point de fusion. Or, les sulfates potassique et sodique ne fondent qu'à la température du rouge blanc; le sel double fond à une température beau-

coup plus basse; on s'en convainc aisément en chauffant les trois substances sur une lame de platine par la flamme d'un bec de gaz. Le sel double se liquéfie assez facilement, tandis que les sels simples ne fondent qu'en appliquant la flamme d'une lampe d'émailleur.

Il est à remarquer que les sels simples se troublent après la fusion par la formation d'un agrégat cristallin, tandis que le sel double fondu se fige en formant une masse vitreuse isotrope qui ne prend l'état cristallin qu'après un temps considérable. C'est cette masse vitreuse dont la dissolution aqueuse saturée présente à la cristallisation la phosphorescence remarquable découverte par H. Rose.

Résumons maintenant brièvement les principaux caractères physiques et cristallographiques des trois composés en question.

K_2SO_4. Rhombique, pseudo-hexagonal. Le sel se présente sous la forme de pyramides et de prismes à section transversale hexagone; les cristaux sont biaxes et ont une double réfraction faible. Leur p. s. = 2.666; ils fondent à une température très élevée.

$3K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Hexagonal. Le sel forme des pyramides et des prismes uniaxes à double réfraction assez forte Les cristaux fondent facilement. Leur p. s. = 2.695.

Na_2SO_4. Rhombique mais non pseudohexagonal. La section transversale des prismes est un rhombe. Les cristaux biaxes présentent une double réfraction considérable. Ils fondent à une température très élevée et ont un p. s. de 2.673.

Les expériences exécutées par M. Retgers pour obtenir des cristaux mixtes des deux sulfates, ne menèrent pas au but. En faisant cristalliser des solutions mélangées en proportions différentes du sel double et du sulfate potassique à la température ordinaire et des solutions mélangées du sel double et du sulfate sodique à une chaleur modérée (40°) et en appliquant la méthode de triage d'après le poids spécifique, il ne put obtenir que des cristaux du sel double et des deux sulfates simples presque purs. Par des réactions

microchimiques à l'aide de l'acide chloroplatinique il pouvait constater la présence d'une trace de sulfate sodique dans les cristaux limpides du sulfate potassique et inversement une trace de ce dernier composé dans les cristaux de l'autre sulfate alcalin. L'auteur considère ces traces de sulfates étrangers comme l'indice d'une faible tendance à former des mélanges isodimorphes et par conséquent comme l'indice de l'existence d'une modification stable et instable des deux sels simples.

CONCLUSIONS.

1. Les sulfates potassique et sodique ne sont pas isomorphes.

2. Ils forment un seul sel double $3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

3. Le sel double se sépare à l'état pur d'une solution mélangée, à côté des cristaux presque purs des deux sels simples.

4. Le sulfate potassique et le sel double sont morphotropes.

5. Le sulfate sodique anhydre n'est pas morphotrope avec le sulfate potassique et le sel double.

VI.

Sur l'isomorphisme dans la série des dolomies.

On trouve encore toujours dans les manuels de chimie l'assertion qu'il y a un isomorphisme direct entre le carbonate calcique (spath calcaire) et le carbonate magnésique (magnésite). Et en apparence les deux carbonates satisfont en

effet aux trois conditions requises pour pouvoir admettre l'isomorphisme d'après MITSCHERLICH.

Cependant quand on passe en revue les nombreuses analyses des carbonates calcico-magnésiques, on s'aperçoit que ces minéraux se classent presque tous dans les trois groupes suivants:

1. Spaths calcaires contenant très peu de magnésium, (maximum: ± 2.5 pct. de $MgCO_3$).
2. Magnésites contenant très peu de calcium, (maximum: ± 3.0 pct. de $CaCO_3$).

et 3. Dolomies contenant des molécules égales des deux carbonates.

Les cas ou les dolomies n'appartiennent pas à un de ces trois groupes, sont excessivement rares.

L'existence d'une dolomie à molécules égales des sels constituants, et à laquelle on donnait le nom de dolomie normale, obligeait à la considérer comme un composé chimique et non pas comme un mélange isomorphe. M. GROTH tâcha en 1882 d'expliquer l'existence des spaths calcaires à faible contenu de magnésium en admettant d'une part l'isomorphisme du sel double ($CaMgC_2O_6$) avec le spath calcaire ($CaCaC_2O_6$) et d'autre part l'isomorphisme du même sel double avec la magnésite ($MgMgC_2O_6$).

Cependant M. TSCHERMAK démontra en 1881 que la dolomie n'est pas hémiédrique comme le spath calcaire mais tétartoédrique, ce qui exclut l'existence d'un isomorphisme direct.

M. RETGERS est d'avis que le cas des dolomies est tout à fait analogue à celui du sel double $KNaSO_4$.

Des expériences exécutées par lui pour obtenir une série complète de cristaux mixtes artificiels, afin d'élucider la question n'aboutirent pas; c'est pourquoi il a tâché de la décider par la détermination des poids spécifiques appartenant aux minéraux purs.

M. GOLDSCHMIDT trouva pour le p. s. du spath d'Islande le chiffre 2,714. M. RETGERS détermina le p. s. d'un spath

calcaire artificiel préparé d'après la méthode de M. Bourgeois et un autre obtenu par le chauffage à 150° d'une solution concentrée de chlorure calcique avec de l'urée. Ainsi préparés les sels avaient un p. s. de 2,711—2,712. Les échantillons de dolomie normale donnèrent le chiffre 2,872.

Quant à la magnésite, l'auteur n'a pas réussi à se procurer un échantillon pur et irréprochable de ce minéral. C'est pourquoi il adopta le chiffre 3,017 obtenu par M. Breithaupt pour le p. s. de la magnésite limpide de Snarum consistant d'après M.M. Scheerer et Haushofer en carbonate magnésique presque pur.

Si, maintenant, l'on calcule le p. s. de la dolomie en supposant qu'elle soit un mélange de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ on obtient le chiffre 2,843. Il est donc clair que la contraction considérable dans la formation de la dolomie prouve suffisamment qu'on a affaire à une combinaison chimique véritable.

Ce fait et l'existence d'une part de spaths calcaires faiblement magnésifères et d'autre part de magnésites faiblement calcifères mène à la conclusion que nous avons affaire à un commencement d'isodimorphisme aux deux extrémités de la série et qu'il existe en outre un seul sel double. Il est donc probable que les deux carbonates simples entrent dans les groupes désignés sous les chiffres 1 et 2 avec leur modification instable. Que les trois formes stables, $CaCO_3$, $MgCO_3$ et $CaMgC_2O_6$ ont une grande ressemblance, ce n'est que l'effet de la morphotropie et n'a rien à faire avec l'isomorphisme.

M. Retgers rappelle, qu'on a analysé en effet des carbonates de la composition suivante:

$$2\,CaCO_3 + MgCO_3,$$
$$3\,CaCO_3 + 2\,MgCO_3,$$
$$CaCO_3 + 3\,MgCO_3,$$

mais la rareté de ces minéraux et le fait qu'on n'en a pas

contrôlé l'homogénéité, tout cela le porte à admettre qu'on a analysé des substances non homogènes.

Il y a deux circonstances qui peuvent causer la formation de cristaux de dolomie apparemment homogènes.

La première, c'est que la dolomie normale peut former une enveloppe autour du noyau de spath calcaire et la seconde que le cristal de spath se change partiellement en dolomie sous l'influence de solutions magnésifères.

VII.

Le poids spécifique des mélanges isomorphes.

Comme suite à ses recherches antérieures [1]) sur la connexion entre le poids spécifique et la composition chimique des mélanges isomorphes, M. Retgers a examiné les cristaux mixtes obtenus par cristallisation des solutions mélangées des deux classes de sels suivants

$$\text{I.} \begin{cases} (AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O \\ K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O \end{cases}$$

$$\text{II.} \begin{cases} (AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,H_2O \\ (AzH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,H_2O. \end{cases}$$

La manière d'opérer était la même que celle qu'il avait suivie auparavant. L'analyse se basait sur la volatilisation du sulfate ammonique par la chaleur et sur la titration du fer par le permanganate potassique. Les erreurs de l'analyse ne surpassaient pas $^1/_4$—$^1/_2$ pct. d'un des deux sels doubles constituants.

---

1) Voir: Ce Recueil, T. IX, p. 14.

Voici le résultat de ces expériences :

Série isomorphe $\left\{ \begin{array}{l} K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\ aq. \\ (AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\ aq. \end{array} \right.$

N°.	Composition en centièmes de $(AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$.	Poids spécifique calculé.	Poids spécifique trouvé.	Différence des poids spécifiques.	Volume spécifique calculé.	Volume spécifique trouvé.	Différence des volumes spécifiques.
—	0	—	2.033	—	—	0.4919	—
1	13.48	1.985	1.984	— 0.001	0.5033	0.5040	+0.0002
2	20.29	1.961	1.962	+ 0.001	0.5100	0.5097	—0.0003
3	28.75	1.932	1.935	+ 0.003	0.5176	0.5168	—0.0008
4	40.90	1.893	1.893	0	0.5283	0.5283	0
5	51.59	1.859	1.860	+ 0.001	0.5379	0.5376	—0.0003
6	58.52	1.838	1.827	— 0.011	0.5441	0.5473	+0.0032
7	73.36	1.794	1.797	+ 0.003	0.5574	0.5565	—0.0009
8	90.43	1.747	1.755	+ 0.008	0.5724	0.5698	—0.0026
—	100.00	—	1.721	—	—	0.5811	—

Série isomorphe $\left\{ \begin{array}{l} (AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\ aq. \\ (AzH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\ aq. \end{array} \right.$

N°.	Composition en centièmes de $(AzH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$.	Poids spécifique calculé.	Poids spécifique trouvé.	Différence des poids spécifiques.	Volume spécifique calculé.	Volume spécifique trouvé.	Différence des volumes spécifiques.
—	0	—	1.865	—	—	0.5362	—
1	9.80	1.850	1.843	— 0.007	0.5406	0.5426	+0.0020
2	17.76	1.838	1.836	— 0.002	0.5441	0.5447	+0.0006
3	32.22	1.816	1.812	— 0.004	0.5506	0.5519	+0.0013
4	34.56	1.813	1.813	0	0.5516	0.5516	0
5	51.42	1.788	1.785	— 0.003	0.5593	0.5602	+0.0009
6	61.77	1.773	1.770	— 0.003	0.5640	0.5650	+0.0010
7	71.99	1.759	1.760	+ 0.001	0.5685	0.5682	—0.0003
8	78.26	1.750	1.747	— 0.003	0.5714	0.5724	+0.0010
9	90.00	1.734	1.731	— 0.003	0.5767	0.5777	+0.0010
—	100.00	—	1.721	—	—	0.5811	—

Comme l'on voit, le résultat de ces recherches prouve de nouveau la proportionnalité de la composition chimique avec le volume spécifique. A. C. O.

Les coefficients isotoniques et les globules rouges du sang.

PAR M. H. J. HAMBURGER [1]).

Dans ce mémoire M. HAMBURGER revient à ses expériences sur la détermination des coefficients isotoniques au moyen des globules de sang, dont nous avons donné un aperçu dans un des tomes antérieurs de ce Recueil [2]). Il donne une description détaillée de la manière d'opérer et finit par donner la préférence à la méthode au moyen des globules de sang en comparaison de la méthode plasmolytique de M. DE VRIES. Voici les arguments qu'il avance à ce sujet.

1°. La méthode basée sur l'emploi des globules de sang donne des résultats plus exacts et jusqu'à un certain point on peut en augmenter à volonté l'exactitude.

2°. Elle est plus facile à exécuter, n'est pas bornée par l'observation rigoureuse du temps et n'exige pas l'exercice préalable assez long, nécessaire aux observations exactes au microscope.

3°. Il est toujours facile de se procurer du sang, tandis qu'il n'est pas toujours possible d'avoir à sa disposition les tissus végétaux propres à la plasmolyse.

Partout où elle peut être appliquée, la méthode au moyen des globules de sang est préférable à la méthode plasmolytique. Mais en certains cas, il faut l'avouer, elle fait défaut là où l'on peut encore employer avec succès la méthode de M. DE VRIES. Ainsi elle n'est pas applicable quand les solutions à examiner ont une couleur foncée ou quand les globules de sang sont attaqués et détruits par les substances à examiner, comme la glycérine, l'urée, les sels ammoniques, etc.

---

1) Zeitschrift für physik. Chemie, VI, p. 319 et suiv.

2) Voir: Ce Recueil, III, p. 368 et suiv.

Le mémoire de M. Hamburger traite encore un point important, qu'il est utile de relever ici.

Quand on expose les globules du sang à un traitement préalable par des solutions isotoniques, hypoisotoniques et hyperisotoniques de diverses substances salines ou neutres (les expériences de l'auteur ont été exécutées avec les azotates potassique, le chlorure sodique, le sulfate sodique, l'iodure potassique, la dextrose, la saccharose et le serum dilué) et qu'on les sépare ensuite par un centrifuge de la liqueur dans laquelle elles sont suspendues, on peut se convaincre que ce traitement n'apporte aucun changement dans le pouvoir attractif pour l'eau.

Quelle explication pourra-t-on donner de ce phénomène surprenant?

On pourrait admettre que les globules du sang ne sont perméables qu'à l'eau. En ce cas elles ne subiraient aucun changement dans les solutions isotoniques, elles absorberaient de l'eau dans les solutions hypoisotoniques et elles en perdraient dans les liqueurs hyperisotoniques, et il est clair que dans les trois cas, si on les transportait ensuite dans une faible solution de chlorure sodique, elles finiraient par contenir une quantité égale d'eau.

Parce que l'absorption d'une certaine quantité d'eau a pour effet de faire enfler les globules et qu'elles finissent par perdre de la matière colorante, on devra observer la coloration en rouge d'une même solution de chlorure sodique en y introduisant des globules qui ont séjourné dans des solutions isotoniques, hypoisotoniques et hyperisotoniques.

Cependant, il n'en est pas ainsi. M. Hamburger a prouvé par une série d'analyses chimiques que les globules sont à un haut degré perméables pour des sels dans les trois espèces de solutions, que nous venons d'indiquer.

En mélangeant 20 cc. de sang de cheval avec 50 cc. d'une solution d'azotate sodique à $1^1/_2$ pct. et en déterminant la quantité de chlore dans le sérum dilué limpide, il pouvait constater qu'elle était beaucoup plus grande que

celle qui était contenue dans le sérum primitif à un même degré de dilution. Si l'on admet que le sang de cheval est composé de 60 vol. de sérum et 40 vol. de globules, l'augmentation du contenu en chlore serait de 23 pct. En admettant que le volume des globules soit 50 ou 70 pct. du volume total — ce qui n'est pas admissible à coup sûr — on arriverait à d'autres résultats mais le calcul démontre encore toujours une perte en chlore dans les globules du sang.

Dans une expérience pareille M. Hamburger détermina aussi l'acide phosphorique et arriva au résultat remarquable que la liqueur ambiante avait abandonné 20 pct. de son contenu en acide phosphorique aux globules.

Du reste les expériences démontrèrent que quelquefois le contenu en chlore des globules augmentait aux dépens du sérum et que quelquefois c'était tout juste le contraire, enfin, que les quantités du chlore introduites dans ou abandonnées par les globules, offraient de grandes différences.

M. Hamburger déduit de ses expériences que dans l'action de diverses solutions salines etc. sur les globules du sang le pouvoir attractif pour l'eau reste le même et que l'échange de substances différentes entre les globules et la liqueur environnante doit avoir lieu en proportion isotonique.

A. C. O.

Sur la détermination des coefficients de solubilité,

PAR M. J W. DOYER [1]).

L'auteur s'est servi dans ses expériences sur la manière dont la solubilité dépend de la pression, d'une méthode

1) Zeitschrift für phys. Chemie, VI, p. 481 et suiv.

[illegible] Lunet a fait passer une quantité déterminée d'air sec successivement à toutes les pressions d'une compression [illegible] et à une température constante. Il peut déduire de la quantité mesurée de l'air dissous la pression correspondante à la compression, pourvu que celle-ci ne [illegible] pas [illegible] et [illegible] température.

L'application de ce principe se fait de la manière suivante.

La pression de compression [illegible] est [illegible] dans un manomètre à eau dans le [illegible] Vill et Henri[1] et traversée par un volume d'air connu. On peut [illegible] qui se relie à l'appareil [illegible] une quantité [illegible] du même liquide et [illegible] à compléter la compression que la compression de cette [illegible] dans les dernières [illegible]. Lunet trouva que [illegible] si elle a [illegible] à quantité de matière [illegible] par le volume d'air est une fonction [illegible] de la quantité [illegible].

[illegible] sans dire que ces expériences étaient faites de façon que l'appareil fût maintenu à une température constante et que l'air [illegible] entrât sit à la même température. Remarquons encore que [illegible] avant que l'appareil à [illegible] devait encore traverser un tube de [illegible][2] avant d'arriver à un manomètre de Vill et [illegible] contenant une quantité déterminée du corps destiné à absorber ces vapeurs de la manière [illegible].

Le calcul de la pression du corps dissous se fait de la manière suivante.

[illegible] litres d'air traversent à une pression barométrique [illegible] et à une température [illegible] à saturation avant la pression [illegible] et à température [illegible] s'entraînent [illegible] grammes du corps dissous. Le volume d'air passant par l'appareil est donc :

$$= T \frac{[illegible] - s W}{[illegible] - s [illegible]} \times \frac{[illegible]}{[illegible] - [illegible] - W_{[illegible]}}$$

---

[1] Ann. [illegible] 1888, [illegible] 184.

[2] Le tube devait [illegible] pour [illegible] les [illegible] d'eau et [illegible] du [illegible] de [illegible] dans l'appareil [illegible].

W_{T-t} signifie ici la différence entre la pression de la vapeur d'eau à T° (température du bain d'eau) et t° (la température de l'air dans le réservoir). A la rigueur il faudrait encore tenir compte de la diminution de pression de l'eau par le corps dissous, mais l'auteur démontre que pour une solution normale la correction à appliquer serait de $\frac{1}{10}$; c'est pourquoi il se permet de la négliger.

Quand γ représente le poids d'un litre de la vapeur dissoute à 0° et 760^{mm}, le poids d'un litre à T° et à une pression X sera $= \gamma \frac{1}{1 + \alpha T} \times \frac{x}{760}$ et par conséquent le poids g de la vapeur entraînée sera égale à

$$\gamma \frac{1}{1 + \alpha T} \times \frac{x}{760} \times \frac{V (1 + \alpha T) \times B}{(1 + \alpha t) (B - x - W_{T-t})}$$

d'où l'on déduit

$$g = \frac{V B x}{(1 + \alpha T)(B - x - W_{T-t}) \frac{760}{\gamma}} \text{ et } x = \frac{B - W_{T-t}}{1 + \frac{B V}{\frac{760}{\gamma} g (1 + \alpha t)}}.$$

EXEMPLE.

L'auteur se servit d'une solution aqueuse contenant à 60° (la température maintenue dans l'expérience) 9.479 gr. de diéthylamine par litre.

L'air, qui avait traversé l'appareil, avait un volume de 2300 c.c. à 14° et à une pression de 754 m.m.

Il avait entraîné 138.87 milligrammes de diéthylamine.

Ainsi $T = 60°$ (temp. du bain); $t = 14°$, $B = 754$, $V = 2{,}3$ litres, $W_T = 148.79$, $W_t = 11.91$; donc $W_{T-t} = 136.88$ et $B - W_{T-t} = 617.2$, $\gamma = 2.0156$ et $\frac{760}{\gamma} = 377$. On trouve par le calcul

$$\frac{B\,V}{\frac{760}{\gamma}\,g\,(1+\alpha\,t)} = 31.51 \text{ et } x = \frac{617.12}{1+31.51} = 18.98$$

c'est à dire que la tension de la diéthylamine est égale à une colonne de 18.98 m.m. de mercure. Ce chiffre se rapporte à une solution contenant 9.478 gr. de diéthylamine dans un litre. La tension pour une solution normale serait donc de $\frac{18.98 \times 45}{9.478} = 90.1$ m.m. de mercure.

Voici maintenant les résultats des expériences.

Noms des corps examinés.	Concentration approximative.	Tension observée.	Tension calculée pour la solution normale.
Ammoniaque	normale	55.9	53.6
"	normale	54.9	52.3
"	normale	45.7	54.7
"	1/2 normale	28.2	54.1
"	1/2 normale	26.3	53.9
			Moy.: 53.7
Méthylamine	normale	41.8	41
"	1/2 normale	23.3	40.1
			Moy.: 40.6
Diméthylamine	1/5 normale	19	90.1
"	1/5 normale	16.4	90.1
"	1/10 normale	8.6	90.6
			Moy.: 90.3
Éthylamine	2/5 normale	25.4	64.1
"	1/3 normale	21.7	64.9
			Moy.: 64.5
Diéthylamine	1/5 normale	48.6	228
"	1/10 normale	25.3	232
"	1/10 normale	23.6	239
			Moy.: 233
Propylamine	1/5 normale	14.3	89

De ces expériences on peut déduire pour les différents composés examinés le coefficient de solubilité, introduit dans la science par M. Ostwald. Ce coefficient exprime la proportion entre la concentration d'un composé dans l'espace gazeux et dans l'espace liquide; par concentration on entend la quantité du composé contenue dans l'unité de volume (tant gazeux que liquide). Le coefficient de solubilité se distingue du coefficient d'absorption de M. Bunsen en ce qu'il se calcule pour la température à laquelle l'on a déterminé la solubilité, tandis que M. Bunsen réduit son coefficient à 0°. Le coefficient de solubilité est donc égal à $\frac{V}{v}$, le coefficient d'absorbtion à $\frac{V}{v\,(1 + \alpha\, t)}$, où V est le volume du gaz contenu dans un volume v du liquide.

Le calcul est du reste assez simple.

Dans l'exemple de la diéthylamine un litre de liquide contenait 9.478 gr. à 60°; la tension était égale à 18.98 m.m. de mercure. Cette quantité occuperait à l'état gazeux à 0° et sous une pression de 760 m.m. un volume de $\frac{9.478}{22.5 \times 0.08958}$ litres; par conséquent sous une pression de 18.98 m.m. et à une température de 60° le volume devient $= \frac{9.478\,(1 + \alpha\, T) \times 760}{22.5 \times 0.08958 \times 18.98} = 230$. Parce que $v = 1$ Litre, 230 représente le coefficient de solubilité et $\frac{230}{1 + \alpha\, T} = 188$ le coefficient d'absorption.

Voici les moyennes des chiffres, obtenus par ce calcul.

	Coefficient de solubilité.	Coefficient d'absorption.
Ammoniaque	386	316
Méthylamine	511	419
Diméthylamine	230	188
Ethylamine	321	263
Diéthylamine	89	73
Propylamine	233	191

Une comparaison des résultats avec ceux qu'on a obtenus par des méthodes différentes, n'est possible que pour l'ammoniaque. D'après les expériences de MM. Roscoe et Dittmar et de M. Sims un gramme d'eau dissout à 60° 0.238 gr. d'ammoniaque. On en déduit pour le coefficient de solubilité le chiffre 381 différant très peu de celui qu'a trouvé l'auteur.

Il ressort encore de ses expériences que, comme l'exige la loi de Henry, les coefficients de solubilité sont indépendants de la concentration.

Il convient d'appeler l'attention sur ce point que les coefficients de solubilité de l'ammoniaque, trouvés par l'auteur pour des solutions de concentration différente sont déjà presque égaux à 60°. D'après les expériences de Sims et Watts l'ammoniaque n'obéirait à la loi de Henry qu'à partir de 100°.

Le tableau des tensions nous montre en même temps que les amines primaires, quoique étant les plus volatiles, ont la tension la plus petite à un état égal de concentration, ce qui probablement doit être attribué à un pouvoir attractif plus grand envers l'eau.

Enfin on remarque que la première substitution du radical méthyle à l'hydrogène dans l'ammoniaque a pour effet une diminution, la seconde une augmentation de la tension. On observe quelque chose d'analogue dans l'étude de la chaleur de neutralisation de ces bases. Les coefficients de solubilité des trois bases sont 386, 511 et 230; les chaleurs de neutralisation 122, 131 et 118.

L'auteur se propose de poursuivre ses recherches.

A. C. O.

La recherche de la cytisine et l'identité de l'ulexine et de la cytisine.

PAR M. J. VAN DE MOER [1]).

Dans ce travail M. J. VAN DE MOER nous fait connaître par suite d'une série d'expériences:

1. une nouvelle méthode pour séparer l'alcaloïde des plantes, bien préférable à celle de HUSEMANN ou de PARTHEIL.
2. la preuve, suffisamment soutenue par des analyses, qu'il faut considérer la cytisine comme $C_{11}H_{16}Az_2O$ au lieu de $C_{20}H_{27}Az_3O$ (HUSEMANN) [2]).
3. le pouvoir rotatoire de la cytisine, sa solubilité, et puis une réaction pour la caractériser facilement.
4. une méthode pour déceler la cytisine en toxicologie.
5. sa découverte dans quelques plantes appartenant aux Papilionaceae.
6. l'identité de la cytisine avec l'ulexine.

M. VAN DE MOER a isolé la cytisine principalement des graines du Cytisus Laburnum. Il est à remarquer que la plupart des plantes du genre Cytisus sont fort nuisibles à la santé. Cependant on en rencontre aussi quelques-unes, qui peuvent servir de nourriture.

Préparation.

En opérant suivant la méthode de HUSEMANN en MARMÉ pour isoler la cytisine, M. VAN DE MOER a observé:

---

1) J. VAN DE MOER, „Sur la cytisine, le poison du cytine et l'identité de la cytisine et de l'ulexine". Thèse pour obtenir le grade de docteur ès-pharmacie, dont on trouve un extrait de la main du professeur P. C. PLUGGE: Nederlandsch Tijdschr. voor Chemie, Pharmacie en Toxicologie, Febr. 1891.

2) Voir aussi PARTHEIL Ber. d. Deut. Chem. Ges. 1890, p. 3201; K. BUCHKA und A. MAGELHAES, ibid. 1891, p. 253.

1. que l'acide sulfurique, employé pour extraire les plantes pouvait être remplacé par l'eau, l'infusion aqueuse dénotant déjà une réaction acide.

2. que l'acide tannique, employé pour précipiter l'alcaloïde, est moins favorable à cause de la solubilité du tannate de cytisine dans l'eau, surtout en présence d'acide ou d'alcali; on subit ainsi des pertes considérables par les lavages à l'eau nécessaires pour purifier le tannate.

3. que l'emploi d'une solution concentrée de potasse caustique, pour décomposer le nitrate de cytisine, donne lieu à un dégagement de triméthylamine et

4. que la méthode Husemann en général est trop compliquée.

L'auteur a employé la méthode suivante. Il avait à sa disposition une trentaine de kilogrammes des fruits du Cytisus Laburnum. Ces fruits, bien écrasés, furent épuisés à plusieurs reprises par l'eau froide. La liqueur laiteuse et acide, qu'on recueillit ainsi, fut décantée et réduite à un petit volume en refroidissant la solution aqueuse pendant le froid de l'hiver et en éloignant la glace formée. Ensuite elle fut précipitée par une solution saturée d'acétate de plomb neutre. Après filtration on débarrassa le liquide de son excès de plomb par de l'hydrogène sulfuré, on chassa ce gaz en chauffant, et on obtint un liquide complètement incolore, qui fut soumis aux expériences suivantes.

1. Une partie fut précipitée par l'acide phosphomolybdique, le dépôt recueilli sur un filtre fut lavé à l'eau et digéré au bain-marie avec une solution de baryte hydratée. Évaporée à siccité la matière sèche fut épuisée par l'alcool à 90 %; l'excès de baryte fut éloigné de la solution alcoolique par un courant d'acide carbonique.

Cette méthode ne donna que des résultats médiocres, parce que le phosphomolybdate de cytisine ne supporte pas le lavage à l'eau sans se décomposer, bien que ce lavage soit nécessaire pour obtenir un produit suffisamment pur.

2. Une autre partie de la solution aqueuse concentrée fut

précipitée à froid par l'iodomercurate de potassium. Le dépôt jaunâtre fut filtré, lavé à l'eau, délayé dans de l'eau et décomposé en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré à travers le liquide. Le précipité de sulfure de mercure fut éloigné, et de la solution convenablement concentrée on put obtenir des cristaux d'hydroiodate de cytisine.

A cause de la grande solubilité de ces cristaux dans l'eau il était assez difficile de recristalliser le sel.

3. Comptant sur tout ce que HUSEMANN et MARMÉ avaient publié sur ce sujet, l'auteur n'avait pas essayé d'extraire l'alcaloïde de sa solution par l'éther, le chloroforme, la benzine etc. Cependant dans quelques essais préalables il constata en contradiction avec ces auteurs, que la cytisine non seulement se dissout aisément dans le chloroforme, mais qu'en agitant vivement la solution aqueuse de l'alcaloïde avec le chloroforme, elle est complètement épuisée. En se basant sur ces résultats on peut appliquer la méthode suivante pour préparer la cytisine.

On épuise les fruits écrasés par de l'eau; la liqueur obtenue est traitée par une solution d'acétate de plomb neutre, séparée du dépôt plombique et traitée à l'hydrogène sulfuré. Après filtration on la rend alcaline en y ajoutant une solution de soude caustique et on l'épuise plusieurs fois par le chloroforme. Une grande partie du chloroforme est chassée par distillation; la solution concentrée se prend en masse cristalline en y ajoutant de l'éther.

Pour purifier la cytisine ainsi obtenue on la redissout dans le chloroforme et on la précipite de nouveau par l'addition d'éther.

Propriétés.

La cytisine se dépose en cristaux incolores et inodores, qui se dissolvent aisément dans l'eau en lui donnant une réaction très-alcaline. L'alcaloïde a des propriétés forte-

ment basiques; il décompose même les sels d'ammonium. Pourtant lorsqu'on agite vivement une solution du nitrate de cytisine, rendue alcaline par un excès d'ammoniaque, avec le chloroforme, on observe que la cytisine est mise en liberté. L'alcaloïde lui-même décompose aussi les sels d'autres alcaloïdes, comme ceux de strychnine, cocaïne, quinine etc.

Dans l'air humide la cytisine préalablement incolore prend une couleur jaune ou brune et devient alors déliquescente. Lorsqu'on la recristallise plusieurs fois dans l'eau, dans le chloroforme ou dans l'alcool on obtient aussi un produit plus ou moins coloré. Comme la cytisine prend de même une coloration brunâtre quand elle est en contact avec de l'éther, qui contient du peroxyde d'hydrogène, l'auteur attribue à une oxydation le changement de couleur, observé en cristallisant la base.

Quand on chauffe les cristaux de cytisine pendant quelques heures à 110° on n'observe pas de perte en poids. Husemann avait déjà remarqué, qu'on pouvait sublimer la cytisine; cependant la présence de l'air occasionne une forte décomposition de l'alcaloïde. M. van de Moer a sublimé celui-ci en le chauffant dans un tube, où l'air avait été remplacé par le gaz carbonique ou privé d'oxygène par une solution alcaline d'acide pyrogallique.

Le point de fusion de la cytisine pure et incolore se trouve à 151° à 151,5° (non corrigé); Husemann trouva 154.5°.

Solubilité.

M. van de Moer détermina la solubilité de la cytisine dans divers dissolvants. Ses résultats se trouvent dans le tableau suivant.

Dissolvant.	à 15° C.	à une température plus élevée.
Eau	en toute proportion	La solubilité dans tous les dissolvants augmente avec la température.
Alcool dilué	" "	
Alcool absolu	" "	
Chloroforme	" "	
Ether (P. S. 0.725)	0.302 pour cent.	
Ether (pur ne contenant pas d'alcool)	insoluble.	
Benzine	1.26 pour cent.	
Ether de pétrole	insoluble.	
Alcool amylique	0.303 pour cent.	
Sulfure de carbone	insoluble.	
Acétate d'éthyle	très-soluble.	

Pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire de la cytisine fut déterminé à l'aide de l'appareil à pénombre de LAURENT; on employa à cet effet la lumière de sodium. Les résultats ci-joints sont les moyennes d'une douzaine de déterminations. Le pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D est calculé d'après la formule: $[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l \times c}$.

Dissolvant.	$[\alpha]_D$.	c.	l.	t.	α.
Cytisine dans l'eau	— 120°	2	2	12° C.	— 4°.48′
" " l'alcool 90 vol. %	— 100°.25′	2	2	12° C.	— 4°. 1′
" " le chloroforme .	— 65°.25′	2	2	12° C.	— 2°.37′
Nitrate de cytisine dans l'eau.	— 90°.10′	5	2	11° C.	— 9°. 1′
" " " " "	— 89°.20′	2.5	2	11° C.	— 4°.28′

Réactions de la cytisine.

M. VAN DE MOER fait mention de la réaction caractéristique suivante, pour déceler des traces de cytisine.

Si l'on mêle l'alcaloïde libre ou un de ses sels à une

solution ferrique, la masse prend une couleur rouge, qui se perd quand on ajoute quelques gouttes d'une solution de peroxyde d'hydrogène. En chauffant ensuite le mélange au bain-marie, la cytisine prend une couleur bleue. Sensibilité: 0.00005 grammes.

L'auteur entre encore dans quelques détails concernant cette réaction; de l'énumération d'un grand nombre d'alcaloïdes, qui ne la donnent pas, il paraît qu'il n'a pu trouver un alcaloïde avec lequel la même réaction serait observée.

M. Van de Moer fait aussi mention des réactions suivantes de la cytisine.

1. L'acide sulfurique concentré ne produit aucune coloration, ni à froid, ni à chaud.

2. Le réactif d'Erdmann colore la cytisine et son azotate en jaune-orangé.

3. L'acide azotique concentré ne réagit pas à froid; à chaud il colore la cytisine en jaune; la couleur passe au brun, quand on ajoute une solution alcoolique de potasse caustique.

4. L'eau bromée cause dans les solutions de cytisine d'abord un précipité blanc, devenant orangé avec un excès du réactif et passant en brun par le chauffage.

5. Quoique Radziwillowicz prétend, que le bichlorure de platine ne cause pas de précipité même dans les solutions concentrées de l'alcaloïde, M. van de Moer observe, qu'on obtient dans les solutions passablement étendues un précipité jaune amorphe, devenant cristallin après quelque temps. Lorsqu'on dissout ces cristaux dans de l'eau ou dans de l'alcool dilué, il se déposent en forme d'aiguilles jaunes et fines, qui ressemblent beaucoup au chromate de quinine. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

6. Le trichlorure d'or cause également un précipité jaune amorphe devenant cristallin après quelque temps. On purifie les cristaux par un lavage à l'alcool absolu, puis à l'éther.

7. Les solutions de cytisine sont précipitées par l'iodomercurate de potassium, l'acide phosphomolybdique, l'acide

phosphowolframique (1 : 30000), l'acide tannique, l'acide picrique. Le bichlorure de mercure ne précipite pas les sels de cytisine, dans la solution de la base libre il cause cependant un précipité blanc, devenant cristallin.

8. Les réactifs suivants ne précipitent ni ne colorent les solutions de cytisine: le réactif de Fröhde, le protoxyde de cerium et l'acide sulfurique concentré, l'acide vanadique et l'acide sulfurique, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique bouillant, l'acide iodique, la liqueur de Fehling. Une solution d'azotate de cytisine 1:10 n'est même pas précipitée par le bichromate de potassium, le chromate de potassium, le ferro- ni le ferricyanure de potassium, le sulfocyanure de potassium etc.

Composition.

En dosant le carbone, l'hydrogène et l'azote M. van de Moer trouva les chiffres suivants [1]).

				Moyennes.
C	68.4	resp.	69.7	68.9
H	7.1	„	8.9	8.3
Az	14.2	„	14.7	14.5
O				8.3

La composition répond à la formule $C_{11}H_{16}Az_2O$; celle-ci exige

$$C = 68.8$$
$$H = 8.3$$
$$Az = 14.6$$
$$O = 8.3$$

et comme poids moléculaire 192.

Les analyses du chloroplatinate avec 24.46—24.58 % de platine et du chloraurate avec 36.9—37.2 % d'or désig-

1) Dans l'original la composition centésimale est donnée avec trois décimales.

nent à la cytisine un poids moléculaire de 190.1—193.

Comme poids moléculaire déterminé selon la méthode de RAOULT dans de l'uréthane, M. VAN DE MOER trouva 198.5 et 199.5, tandis que la formule de HUSEMANN $C_{20}H_{27}Az_2O$ demande 325.

Sels.

Les sels simples de la cytisine sont si solubles dans l'eau, qu'on ne peut pas les recristalliser dans ce dissolvant. Ils se dissolvent aisément dans l'alcool absolu, sauf le nitrate, qu'on peut purifier en le recristallisant dans ce liquide.

L'auteur donne les formules suivantes pour quelques sels en considérant la cytisine comme base monacide:

l'azotate . . . . $C_{11}H_{16}Az_2O . AzO_3H + H_2O$ [1])
le chloroplatinate . $(C_{11}H_{16}Az_2OHCl)_2$, $PtCl_4$
le chloraurate . . $(C_{11}H_{16}Az_2O . HCl)$, $AuCl_3$.

Recherche de la cytisine.

Pour rechercher l'alcaloïde on fait usage de sa solubilité dans le chloroforme. Après avoir épuisé la solution alcaline par le chloroforme et après avoir chassé celui-ci par la distillation, on n'a qu'à appliquer la réaction caractéristique indiquée par l'auteur. M. VAN DE MOER a prouvé en outre que ni l'éther de pétrole, ni la benzine, ni le chloroforme n'enlèvent l'alcaloïde de sa solution acide, et que la solution alcaline cède des traces à la benzine, des quantités considérables à l'alcool amylique, et la plus grande partie au chloroforme.

On ne peut employer la méthode de STAS-OTTO, vu l'insolubilité de la cytisine dans l'éther, tandis que la modifica-

---

1) VAN DE MOER trouva 7.6 % d'eau de cristallisation.

tion de VALSER (emploi de l'éther acétique) est moins efficace que l'épuisement au chloroforme.

Les expériences physiologiques avec différents animaux ont conduit M. VAN DE MOER aux conclusions suivantes:

1. En cas d'empoisonnement par la cytisine „per os" les matières réjetées et l'urine doivent être examinées en première ligne.

2. En cas d'injections souscutanées de petites quantités de cytisine on examinera l'urine.

3. La cytisine, appliquée comme base ou sous forme d'un de ses sels est éliminée par l'urine en moins de 24 heures.

Pour les expériences faites par l'auteur pour préciser les effets physiologiques, toxicologiques et thérapeutiques de la cytisine nous renvoyons le lecteur aux chapitres V et VI de la thèse de M. VAN DE MOER.

L'identité de l'ulexine et de la cytisine.

Bien longtemps avant que M. KOBERT [1]) se fût déclaré pour l'identité de ces deux bases, M. VAN DE MOER avait déjà admis l'identité de l'ulexine, isolée de l'Ulex europaeus, et de la cytisine; il fondait cette opinion sur ses propres expériences, ainsi que sur les travaux de M.M. GERRARD et SYMONS.

Toutes les propriétés de l'ulexine, communiquées par ces derniers auteurs [2]) sont d'accord avec ce que M. VAN DE MOER avait trouvé dans son étude sur la cytisine. Bien que les deux premiers adoptent pour l'ulexine la formule $C_{11}H_{14}Az_2O$, et que la cytisine répond selon M. VAN DE MOER à la formule $C_{11}H_{16}Az_2O$, celui-ci est convaincu que ces deux alcaloïdes sont identiques. Il donne le tableau suivant des résultats, obtenus par lui et M.M. GERRARD et SYMONS dans leurs analyses élémentaires.

---

1) Deutsche Med. Wochenschr., 8 Mai 1890, p. 406.

2) The Pharm. Journal and Transactions, 22 June 1889, p. 1029.

	I. Calculé pour $C_{11}H_{14}Az_2O$.	II. Calculé pour $C_{11}H_{16}Az_2O$.	III. Trouvé par GERRARD et SYMONS.	IV. Trouvé par VAN DE MOER.
C	69.42 %	68.75 %	68.60 %	68.95 %
H	7.38 %	8.33 %	7.20 %	8.27 %
Az	14.77 %	14.58 %	14.20 %	14.47 %
O	8.42 %	8.33 %	10.00 %	8.31 %

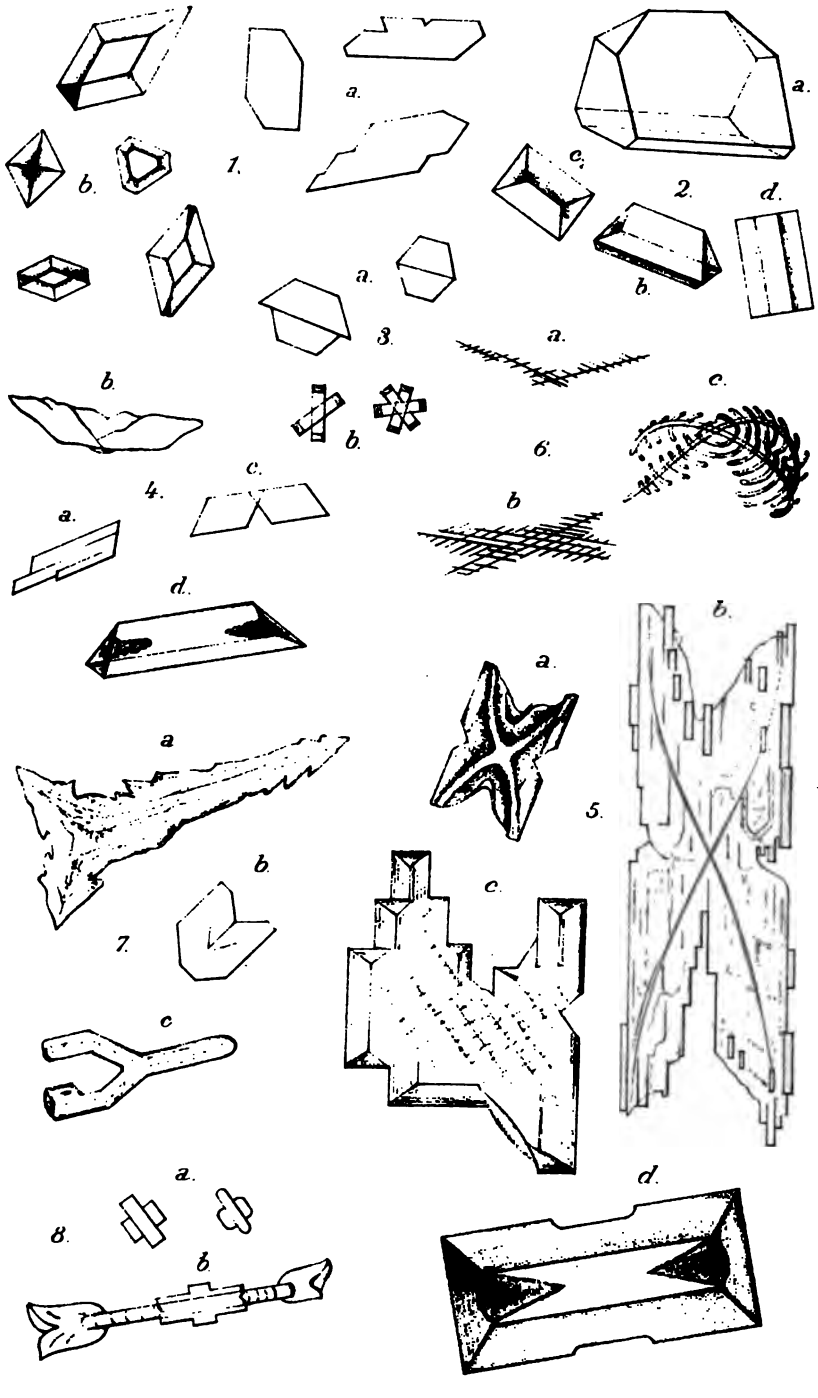
En outre l'auteur discute la composition trouvée par ces chimistes et par lui pour le chloroplatinate et pour le dérivé bromé de la cytisine.

La réaction caractéristique trouvée par M. VAN DE MOER pour la cytisine a été également obtenue avec l'ulexine.

A la fin de sa thèse l'auteur prend encore note des résultats, que M. PARTHEIL vient de publier dans les Ber. d. d. Chem. Ges. 1890, p. 3201. M. PARTHEIL prétend que la formule de la cytisine est $C_{11}H_{14}Az_2O$. Cependant M. VAN DE MOER fait remarquer que, pour interpréter ses analyses, M. PARTHEIL est forcé de considérer cet alcaloïde comme base biacide dans son chloroplatinate: $C_{11}H_{14}Az_2O$. 2 HCl. $PtCl_4$ et comme base monoacide dans son chloraurate: $C_{11}H_{14}Az_2O$, HCl. $AuCl_3$.

S. H.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA


1.
a.
b.
2.
a.
b.
c.
d.
3.
a.
b.
4.
a.
b.
c.
d.
5.
a.
b.
c.
d.
6.
a.
b.
c.
7.
a
b.
c
8.
a.
b.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Observations sur la formation de cristaux mixtes,

PAR M. H. BEHRENS.

1. Sels doubles du sulfocyanate mercurique avec les sulfocyanates de zinc, cadmium, cobalt et cuivre.

On trouve pour ces combinaisons, qui cristallisent très-bien en général, les formules suivantes:

$(CAzS)_2Hg + (CAzS)_2Zn$; $(CAzS)_2Hg + (CAzS)_2Co$;
$2\,[(CAzS)_2Hg] + (CAzS)_2Cd$ (NORDSTRÖM);
$(CAzS)_2Hg + (CAzS)_2Cu + H_2O$ [1]).

Il était donc à présumer qu'on obtiendrait des cristaux mixtes des sels doubles de zinc et de cobalt, mais non pas de ceux de cadmium et de cobalt, de zinc et de cadmium, de zinc et de cuivre, de cobalt et de cuivre et le moins de tous de ceux de cadmium et de cuivre. On peut constater facilement que les sels doubles de zinc et de cobalt donnent, lorsqu'ils prennent ensemble l'état solide, des cristaux homo-

1) WURTZ, Dictionnaire de Chimie, Art. Sulfocyanates.

gènes contenant les deux sels, le premier étant incolore, tandis que le second est coloré en bleu-foncé. Mais on trouva bientôt que l'on peut obtenir avec le sel de cadmium des cristaux mixtes analogues colorés en bleu-pâle et en tâchant de distinguer le zinc et le cadmium par voie microchimique au moyen du sulfocyanate mercurammonique (comme on peut le faire pour le cobalt et le nickel) on put se convaincre que les sels doubles de zinc et de cadmium donnent dans toutes les proportions des cristaux homogènes, contenant les deux sels et dont la forme coïncide presque complètement avec celle du sulfocyanate de zinc et de mercure. On doit donc admettre l'existence de deux sels doubles de sulfocyanate de mercure et de sulfocyanate de cadmium, le sel de Nordström et le sel $(CAzS)_2Hg + (CAzS_2)Cd$. A ce dernier correspondrait le sel d'ammonium $(CAzS)_2Hg + 2\,[(CAzS)AzH_4]$, préparé par Fleischer, tandisque Nordström donne à son sel la formule $(CAzS)_2Hg + (CAzS)AzH_4$, correspondant à celle du sel double de cadmium, qu'il avait analysé. — Ces considérations m'ont fait employer les sulfocyanates d'ammonium et de mercure en proportions variables. En ajoutant un liquide, qui ne contient que des traces de sulfocyanate d'ammonium, à une solution d'azotate de cobalt et d'azotate de cadmium, ou à une solution d'azotate de cobalt et d'azotate de zinc, on obtient des aiguilles longues et incolores. Ces aiguilles se cassent, quand on ajoute un peu de sulfocyanate d'ammonium et donnent les gros cristaux mixtes de couleur bleu-clair, dont j'ai parlé tout à l'heure. Des cristaux mixtes des sels doubles de cobalt et de cuivre ne furent pas observés. Je vis à côté des gros cristaux bleus de la combinaison cobaltique les aiguilles vert-jaune du sulfocyanate de mercure et de cuivre, mais non pas de cristaux mixtes vert foncé ou bleu foncé. J'attribuais ce résultat à l'eau de cristallisation, que renferme le sel double de cuivre et j'avais déjà renoncé à poursuivre mes observations dans cette direction, lorsque j'y fus ramené par mes tentatives pour rechercher le cadmium, le zinc et le cobalt à

côté du cuivre à l'aide du sulfocyanate de mercure et d'ammonium. J'obtins à côté des aiguilles vert-jaune du sulfocyanate de mercure et de cuivre des cristaux de la forme de la combinaison zincique, qui cependant n'étaient pas d'un bleu-pâle mais qui avaient une couleur brun-violette très-caractéristique. Ils se déposaient aussi quand le liquide ne contenait pas de cobalt, ils avaient alors seulement une nuance un peu plus brunâtre et on put constater que très peu de cuivre occasionne déjà une coloration intense. On constata encore qu'avec les combinaisons de zinc et de cuivre on obtient facilement des cristaux homogènes, contenant les deux sels; on obtient ces cristaux mixtes moins facilement avec les combinaisons de cobalt et de cuivre et encore plus difficilement avec les combinaisons de cadmium et de cuivre. On put observer ici en employant un minimum de sulfocyanate d'ammonium des phénomènes analogues à ceux, qui ont été décrits tout à l'heure pour des mélanges d'azotates de zinc et de cobalt. Lorsque je me fus convaincu que je n'avais pas affaire à des sels cuivreux (aucun changement n'est opéré quand on ajoute un excès de sulfocyanate d'ammonium ou d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium), il ne restait plus qu'à admettre cette hypothèse, qu'en présence de beaucoup de zinc le sulfocyanate de mercure et de cuivre perd son eau de cristallisation afin de pouvoir donner des cristaux mixtes avec le sulfocyanate de mercure et de zinc, tandis que, s'il se dépose seul, ce sel double de mercure et de cuivre contient toujours une molécule d'eau de cristallisation. Qn'il me soit permis d'ajouter que la couleur remarquable des cristaux mixtes se retrouve pour le nitrite anhydre $PbCuK_2(AzO_2)_6$, que j'ai décrit il y a quelque temps [1]); les cristaux sont de couleur orange foncé; plus gros ils deviennent presque noirs. En séchant à 120° les cristaux mixtes brun-violet des sels doubles de zinc et de cuivre, ils ne s'altèrent pas,

1) Voir ce Recueil X, p. 13.

tandis que les aiguilles verdâtres du sulfocyanate de mercure et de cuivre deviennent ternes et opaques.

---

2. Chromate d'argent et sulfate d'argent.

En ajoutant du bichromate de potassium à une solution d'azotate d'argent on obtient un précipité cristallin de couleur rouge-vif. Les cristaux peuvent atteindre la longueur de plus d'un millimètre quand le liquide contient un peu d'acide azotique libre. D'après leur forme (fig. 1, a) et leurs propriétés optiques ils appartiennent au système clinorhombique de même que les cristaux de bichromate de potassium, qui leur ressemblent. Quand on remplace l'azotate d'argent par le sulfate le précipité consiste d'abord de nouveau en tablettes et en prismes monocliniques couleur de sang, les cristaux orangés et jaunes (fig. 1, *b*) qui se déposent ensuite ont cependant la forme du sulfate d'argent orthorhombique; ces cristaux ne sauraient être autre chose que des cristaux mixtes du sulfate et du chromate, donc $Ag_2(S, Cr)O_4$. La formation de ces cristaux, qui est accompagnée de celle d'acide chromique libre, est assez remarquable. L'expérience suivante donne des résultats analogues. On ajoute à une solution d'azotate d'argent d'abord un excès d'acide azotique, puis un peu d'acide sulfurique et enfin des traces de bichromate d'ammonium (environ 0.2 milligr.); en observant par le microscope on voit alors se déposer quelques petits cristaux clinorhombiques de $Ag_2Cr_2O_7$ entourés de cristaux orangés et jaunes de $Ag_2(S, Cr)O_4$; sur la marge du liquide on aperçoit les cristaux incolores de Ag_2SO_4. La formation des cristaux jaunes est accélérée en chauffant; elle est ralentie par la présence d'un peu d'acide sulfurique. Elle peut être entièrement empêchée en ajoutant tant d'acide sulfurique que quelques cristaux de sulfate d'argent seulement se dé-

posent à la marge du liquide. — Quand dans l'expérience précédente on n'ajoute le bichromate d'ammonium que quand les cristaux du sulfate d'argent ne grandissent plus, cela dure assez longtemps avant que les cristaux mixtes apparaissent. A la température ambiante on doit attendre environ une heure et demie avant que la moitié des cristaux soit devenue distinctement jaune, en chauffant cependant, le bichromate et le sulfate d'argent se dissolvent en partie dans le liquide acide et l'on voit se déposer bientôt des cristaux orthorhombiques fortement colorés, tandis que les cristaux incolores du sulfate d'argent, qui n'avaient pas été dissous, jaunissent fortement, probablement en s'enveloppant de couches nouvelles du mélange des deux sels isomorphes.

---

3. Phosphates et arséniates du type $AzH_4 . MgPO_4 + 6 H_2O$.

Ces sels doubles de forme caractéristique sont orthorhombiques, hemimorphes. Ils sont représentés de côté dans les figures 2 a et 2 *b*, de dessus dans 2 *c*, de dessous dans 2 *d*. Les faces de $P\overline{\infty}$ et de $P\breve{\infty}$ forment en dessus un toît, tandis qu'on trouve en avant et en arrière les faces de $\infty P\breve{\infty}$, en dessous les faces peu inclinées de $^1/_3 P\overline{\infty}$ et une base assez développée 0 P. Il y a formation de macles au sommet et à la base. Les solutions de sels de magnésium qui contiennent aussi de l'aluminium donnent de préference des macles basales (fig. 3, a), ressemblant à des tablettes hexagonales, et à côté de celles-ci des macles qui s'enchevêtrent en forme de croix ainsi que des macles triples (fig. 3, *b*). A mesure que l'ammoniaque s'évapore, les cristaux palissent; ils disparaissent ensuite. En ajoutant de l'ammoniaque ils se déposent de nouveau.

Tandis qu'on ne connaît des phosphates doubles hémi-

morphes que du magnésium, du manganèse, du cobalt et du nickel, on peut obtenir outre de ces métaux des arséniates analogues de calcium, de zinc et de cuivre. Afin de m'assurer si ces derniers ont la même formule que l'arséniate hémimorphe de magnésium, j'ai tâché d'obtenir des cristaux mixtes. Ce procédé ne pourrait pas donner de réponse décisive, si l'on devait se restreindre aux cristaux entièrement développés; ceux-ci diffèrent trop peu pour pouvoir distinguer avec certitude les cristaux mixtes et les cristaux, qui contiennent seulement du calcium ou du magnésium. Mais les cristaux embryonnaires et à demi développés offrent une variation si surprenante de formes qu'on pouvait non seulement constater avec certitude l'existence de cristaux mixtes des arséniates hemimorphes de calcium et de magnésium, de calcium et de nickel, de magnésium et de zinc, de magnésium et de cuivre, mais qu'on pouvait suivre aussi presque sans interruption le développement de ces cristaux remarquables. Ceci peut être fait si facilement, que chacun peut observer les particularités que nous allons décrire. Dans la figure 4 on a représenté le développement qui prend pour point de départ la face $P\overline{\infty}$. Les tablettes obliques, monocliniques en apparence, combinées à deux (fig. 4, *b*, *c*) ou à quatre (fig. 5, a), sont très-caractéristiques; on peut les obtenir aussi de l'arséniate d'ammonium et de calcium seul (fig. 4, a). On trouve ces cristaux souvent dans les précipités du phosphate d'ammonium et de magnésium ainsi que de l'arséniate d'ammonium et de calcium, quand ils ont été obtenus avec de l'ammoniaque. Combinées à quatre ces tablettes peuvent donner lieu à la formation de cristaux plus grands; à mesure que les diagonales sont égales deux à deux ou toutes les quatre l'accroissement des cristaux a lieu de côté (fig. 4, *d*) ou en partant de la base (fig. 5, *d*). Les tablettes obliques ne sont cependant pas encore les éléments, dont les cristaux hémimorphes se composent. En précipitant des sels de magnésium on plutôt des mélanges des sels de magnésium et de nickel avec de l'acide arsénique

et de l'ammoniaque on obtient des réseaux d'aiguilles ramifiées (fig. 6, a, *b*), qui peuvent se développer d'avantage (fig. 5, *c*). Mais même ces aiguilles semblent se composer de parties cristallines plus petites. On voit en effet dans des cristaux à demi formés sur les lignes principales du réseau primitif et placés obliquement par rapport à celles-ci de petits cristaux hémimorphes. Quand les squelettes sont courbés et géniculés (fig. 6, *c*), l'accroissement des cristaux a lieu en partant du sommet. On obtient le mieux ces squelettes en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de calcium et de nickel. Les arséniates mixtes de calcium et de magnésium (fig. 5, *c*) et l'arséniate de magnésium (fig. 5, *b*) se prêtent le mieux à l'étude du développement ultérieur. On fera bien d'employer de l'ammoniaque pour faire commencer la cristallisation et ensuite du sesquicarbonate d'ammonium pour obtenir un développement plus lent et régulier. Par cet artifice, consistant pour ainsi dire dans l'introduction d'une résistance chimique, on peut obtenir de très-beaux squelettes de cristaux du phosphate cobalto-ammonique, dont les cristaux sont en général trés-petits; un de ces squelettes, ébauche de la base d'un cristal, est représenté dans la figure 5, *b*. Pour conserver le réseau primitif (fig. 5, *c*) on fera bien de faire croître les cristaux sans intermission, parceque les aiguilles délicates se dissolvent souvent par suite de variations insignifiantes de température et de concentration; on obtient alors à leur place des cristaux plus compacts. Cette dissolution me semble être de même la cause du fait bien connu, que seulement la partie des cristaux qui a une position centrale et qui s'est accrue rapidement possède un tel réseau. Le développement des squelettes à trois pointes, représentés dans les figures 7 (a—*c*), aura eu probablement pour point de départ l'angle où $P\overline{\infty}$ et $P\breve{\infty}$ se rencontrent. Les figures 7, a et *c* ont été dessinées d'après des cristaux de l'arséniate d'ammonium et de magnésium, qui avaient été obtenus avec du sesquicarbonate d'ammonium; pour la figure 7, *b* un cristal d'arséniate d'ammonium et de cal-

cium, qui avait été précipité avec de l'ammoniaque, a servi de modèle. Pour les curieux produits cristallisés de la figure 8 le développement aura bien lieu du centre. On trouve souvent dans les précipités du phosphate d'ammonium et de magnésium des cristaux semblables à 8, a. Ils ont beaucoup de ressemblance avec la forme la plus primitive des cristaux orthorhombiques de Ag_2SO_4 et de $SrSO_4$. Le squelette plus développé 8, *b* a été dessiné d'après un cristal mixte des arséniates de calcium et de magnésium. Les bandes descendantes aux extrémités sont les commencements des faces latérales $P\overline{\infty}$; elles sont situées sur un niveau plus élevé que les petites plaques centrales qui doivent fournir 0 P et $^1/_3$ $P\overline{\infty}$. Les figures ont été dessinées à l'aide d'agrandissements de 130 et de 200.

Il me semble que l'on peut déduire deux conséquences de ce que je viens de dire. D'abord il en découle que pour le développement des cristaux hémimorphes décrits un point central ou un plan de symétrie n'est pas indispensable; ce développement au contraire peut prendre pour point de départ une face latérale ou un sommet. Ensuite il est évident qu'en suivant l'exemple donné par la biologie, on doit faire plus de cas de l'étude du développement des cristaux. Je rappelle à cet égard la grande différence entre les formes embryonnaires du phosphate d'ammonium et de magnésium (fig. 4, *b* et *c*) et des arséniates mixtes de calcium et de nickel (fig. 6, *c*), tandis que les cristaux entièrement développés de ces sels ont une forme absolument identique.

Delft, Avril 1891.

Recherches sur le fulminate de mercure,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Le fulminate de mercure, découvert déjà en 1800 par HOWARD, a été le sujet de maintes études; cependant on n'a pas encore réussi d'une manière tout-à-fait satisfaisante à formuler la structure chimique de cette combinaison. Qu'il me soit permis, pour démontrer ce que je viens de dire, de donner avant d'exposer mes propres recherches sur ce point, un aperçu historique et critique très-sommaire des principales formules qui ont été proposées.

1. La formule de M. KEKULÉ (A. 101, 200) [1] $\begin{array}{l} C\,H_2 \\ |\;\;AzO_2 \\ C\,Az \end{array}$ date déjà de 1857. Elle est surtout basée sur la formation de chloropicrine et de chlorure de cyanogène, par l'action de chlore sur le fulminate de mercure. La formule mentionnée explique très-bien ce fait; mais après la découverte des combinaisons isonitrosées, et de la possibilité de leur transformation par oxydation en corps nitrés (au moins pour quelques-unes), ainsi que de quelques réactions du fulminate par M. STEINER, on peut se demander si la réaction mentionnée ne doit pas être expliquée d'une autre manière.

---

1) Les abbréviations employées dans ce mémoire sont celles dont M. BEILSTEIN fait usage dans son „Handbuch der organischen Chemie," 2e Aufl.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Une telle question est d'autant plus légitime que M. Kekulé fit agir le chlore sur le fulminate en présence d'eau, ainsi dans des conditions qui permettent l'oxydation. Il semble donc possible que le groupe nitro de la chloropicrine soit dérivé du groupe oximido. Le chlorure de cyanogène formé en même temps que la chloropicrine pourrait provenir de l'action du chlore sur de l'acide prussique. Quant à ce dernier, il se trouve parmi les produits de réaction de l'acide chlorhydrique dilué sur le fulminate (Divers, Soc. 45, 15) et ce dernier acide doit nécessairement prendre naissance quand le chlore et l'eau exercent une réaction oxydante.

2. La formule de M. Schischkoff (A. Ch. (3) 49, 310) $(CyOH)_2C_2H_2Az.(AzO_2)$ donnait à la molécule de l'acide fulminique une grandeur double que celle de M. Kekulé. Celui-ci a démontré que cela ne pouvait être juste. Cependant la formule de M. Schischkoff est très-remarquable. Elle exprime à la fois la formation de dérivés nitro et de ceux de l'acide isocyanique du fulminate. En effet, ce dernier auteur a insisté plus d'une fois sur les relations entre cet acide et l'acide cyanique.

3. La formule de M. Steiner (B. 16, 2419) $\begin{array}{l} C = AzOH \\ \| \\ C = AzOH \end{array}$ se base surtout sur la formation de l'hydroxylamine et de l'acide formique par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le fulminate. Cette formule est capable d'expliquer la plupart des réactions du fulminate. Il faut en excepter la réaction de M. Kekulé qui offre jusqu'ici de sérieuses difficultés en l'interprétant de la manière habituelle:

$$C_2HgAz_2O_2 + 6\,Cl = HgCl_2 + CCl_3AzO_2 + CAzCl.$$

4. La formule de M. Divers (Soc. 45, 21) $\begin{array}{l} HO.C = Az \\ \quad\;\; | \qquad\;\; >O \\ H.C = Az \end{array}$ a l'avantage que les deux atomes d'hydrogène n'y sont pas équivalents, ce qui explique la conduite différente, avec des chlorures, des deux atomes d'argent du fulminate d'argent. M. Divers croit que d'autres formules pour l'acide fulmi-

nique, qui n'expriment pas cette différence, doivent être rejetées pour cette raison. Il me semble cependant que ce savant insiste trop sur ce point. En effet, les deux groupes amido de l'urée, qui sont placés dans la molécule d'une manière parfaitement identique, ne sont pourtant pas non plus équivalents. On peut donc supposer que les deux groupes oximido, figurant dans la formule de M. Steiner, aient une action différente sur des bases, comme les deux groupes amido de l'urée l'ont sur des acides. D'autre part on connaît beaucoup d'exemples de combinaisons avec le groupe $>CH_2$ (qui figure dans la formule de M. Kekulé), dans lesquelles seulement un atome d'hydrogène peut être substitué par un métal. Il est donc bien vraisemblable, qu'une fois les deux atomes d'hydrogène remplacés par deux atomes d'argent dans un tel groupe, ceux-ci seront substitués à leur tour avec une facilité différente.

D'ailleurs la formule de M. Divers n'explique qu'imparfaitement la formation d'hydroxylamine, et cette même remarque s'applique aussi à

5. la formule de M. Armstrong $\begin{array}{ccc} & Az = & CH \\ & | & | \\ O & — & C = AzOH \end{array}$ (Soc. 45, 26).

6. M. Scholl a proposé enfin, il y a quelques mois, la formule $HOAz<^{C}_{C}>AzOH$ (B. 24, 581).

Les expériences de ce savant n'étant pas encore terminées il faut attendre les résultats de ses recherches ultérieures avant de pouvoir se prononcer sur cette formule.

Mes recherches sur le fulminate de mercure avaient d'abord pour but de constater si le groupe $C_2Az_2O_2$ des fulminates a la même structure qu'un même groupe empirique $C_2Az_2O_2$ qui se trouve dans les „dinitrosacyles" (B. 21, 2835). Pour cela j'ai fait agir le chlorure de benzoyle sur le mercure fulminant. Quand la structure des deux groupes mentionnés était la même, on pouvait s'attendre à ce que,

par cette action, le diphényledinitrosacyle prit naissance, en supposant que l'atome de mercure seul fût remplacé par deux groupes benzoyle. La réaction ne fut cependant pas si simple; en versant de l'eau sur le produit brut de la réaction j'ai obtenu avec effervescence d'acide carbonique une combinaison $C_{15}H_{12}Az_2O_3$, qui était la dibenzoylurée symétrique. Dans une note préliminaire sur ces expériences (B. 23, 3000) je fixais l'attention sur l'analogie que présentait cette formation d'une urée substituée avec la transformation de l'acide isocyanique en une substance analogue. En effet M. Scholl (B. 23, 3510) put démontrer presque en même temps, en faisant agir sur le fulminate de mercure du chlorure d'acétyle, que le produit primaire de cette réaction est un dérivé de l'acide isocyanique, c'est-à-dire l'acide acétyl-isocyanique $CH_3 . CO . CAzO$. Il était donc prouvé par là que la formation de la dibenzoylurée était due aussi à celle d'un dérivé de l'acide isocyanique.

Ces faits étaient inexplicables par la formule de M. Kekulé; ils se joignent aux expériences, déjà faites en 1848 par M. Gladstone (A. 66, 1) dans le laboratoire de Liebig, expériences qui furent entreprises expressément dans le but de démontrer la relation de l'acide fulminique avec l'acide cyanique, ce qu'il prouva par la formation d'urée dans la décomposition du fulminate cupro-ammoniacal par l'acide sulfhydrique, et aux expériences de M. Steiner qui obtint de l'urée et de la guanidine par l'action de l'ammoniaque sur le fulminate de mercure (B. 8, 518).

La formule qui les exprime le mieux est celle de M. Steiner; mais en l'adoptant, il reste une certaine difficulté pour expliquer la réaction de M. Kekulé. Je proposai donc, il y a quelque temps (B. 23, 3743), de considérer l'acide fulminique comme un corps desmotropique, dont les formules tautomériques seraient:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C = AzOH \\ \| \\ C = AzOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} HC = AzO \\ | \qquad\quad | \\ HC = AzO \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} H_2 . C — Az — O \\ | \qquad\quad \diagdown\!| \\ CAz \qquad\quad O \end{array} \quad \text{II.}$$

Pour prouver cette supposition il était nécessaire de démontrer que dans certaines circonstances, excluant une oxydation ou une réduction, on peut obtenir du fulminate des derivés qui sont des combinaisons avec le groupe nitro ou cyanogène. Quant à ce dernier il faut mentionner les expériences de M. Divers. Ce savant observait que dans la décomposition du fulminate avec de l'acide chlorhydrique concentré il ne se forme que de l'hydroxylamine et de l'acide formique. En employant de l'acide chlorhydrique dilué il put démontrer beaucoup d'acide prussique. Du point de vue indiqué ici on peut l'expliquer ainsi. En admettant que le fulminate de mercure est $\begin{matrix} C{=}AzO \\ \| \\ C{=}AzO \end{matrix} > Hg$ il est bien vraisembable que par l'action de l'acide concentré l'acide fulminique I mis en liberté, est immédiatement décomposé; tandis que l'acide chlorhydrique dilué ne détruisant pas au moment même l'acide fulminique libre permet une transition partielle de I en II, qui donnera alors par décomposition de l'acide prussique.

Quant au groupe nitro j'ai essayé de le démontrer de trois manières:

1. En tachant d'obtenir le fulminate de mercure par synthèse partant d'un corps nitro.

2. Par l'étude quantitative de la réaction du chlore sur le fulminate en présence de l'eau.

On pourrait décider par là si cette réaction s'accomplit principalement suivant l'équation

$$C_2HgAz_2O_2 + 6\,Cl = HgCl_2 + CAzCl + CCl_3AzO_2$$

donnée par M. Kekulé, on bien si elle est plus complexe. Seulement dans le premier cas on pourrait conclure à la présence des groupes mentionnés.

3. Par la réaction d'halogène sec sur le fulminate; si le groupe nitro ne prend pas naissance par une oxydation, il devrait être possible d'obtenir ainsi un corps nitro du fulminate dans ces conditions.

Or, 1. n'a pas donné le résultat voulu: 2. a fait voir que la réaction en question est en effet plus complexe que l'équation mentionnée ne le fait supposer: tandisque 3. a montré que par l'action du brome sec sur le fulminate sec on obtient du dibromnitroacétonitrile. Il est vraisembable que cette combinaison est un corps nitro. M. Scholl qui l'étudie a bien voulu me communiquer quelques observations qui justifient cette opinion. Il semble que l'étude de ce corps décidera pour le moment si la formule de M. Kekulé est encore à adopter on à rejeter.

Expériences.

Action du chlorure de benzoyle sur le mercure fulminant.

Cette action, qui s'accomplit lentement à basse température, devient violente même à une température d'été. Il se développe alors des vapeurs blanches qui irritent beaucoup les yeux et dans le matras il ne reste qu'une masse rougeâtre et visqueuse dont on ne peut rien isoler. Une fois cependant que la réaction violente se manifestait, quand le mélange du fulminate avec le chlorure avait déjà reposé pendant un jour, l'on trouva dans le matras une certaine quantité de benzonitrile qui fut isolé par un courant de vapeur et identifié par son point d'ébullition, son odeur et la formation d'acide benzoïque et d'ammoniaque par digestion avec une lessive caustique.

Pour éviter l'action violente, on opère ainsi: le fulminate de mercure, obtenu de 10 gr. de mercure, est lavé avec de l'eau jusqu'à disparition de l'acide, puis lavé avec de l'alcool et de l'éther et essoré soigneusement à la trompe. Le fulminate est alors sec et froid; on l'introduit dans un petit ballon contenant 12 gr. de chlorure de benzoyle et on laisse

le tout en repos dans un endroit froid de 5 à 7 jours. Après ce temps le fulminate a disparu et il s'est formé une masse dure grisâtre. Quand on verse alors de l'eau dans le ballon, il se manifeste aussitôt un dégagement de gaz, qui est de l'acide carbonique pur: il est complètement absorbé par une solution de baryte caustique avec formation d'un précipité blanc.

J'ai dosé une fois la quantité de cet acide carbonique; 13.5 gr. de fulminate donnèrent 1.6477 gr. de CO_2, ce qui fait par gramme de fulminate 0.122 gr. CO_2. En admettant que la moitié du carbone du fulminate se dégageât sous forme d'acide carbonique, on eut dû trouver 0.150 gr. CO_2. Cette moitié s'est donc développée sensiblement. En supposant que le produit primaire de la réaction soit l'acide benzoyl-isocyanique $C_6H_5 . CO . CAzO$ l'on conçoit facilement que la formation de dibenzoylurée par l'action de l'eau sur cette combinaison-là doit avoir lieu avec dégagement de 1 mol. CO_2 de deux molécules $C_6H_5CO . CNO$, ces deux molécules se formant d'une molécule de fulminate.

Après quelques heures le dégagement de gaz cesse; on filtre alors et lave avec de l'eau froide. Ce filtrat contient en solution du sublimé corrosif et un peu d'ammoniaque; on peut facilement les démontrer par traitement avec une solution d'un mélange de soude caustique et de sulfhydrate de soude. L'ammoniaque est exempte d'amine (en la traitant avec du chloroforme et de l'alcali il ne se forme pas de carbylamine). En épuisant la matière restée sur le filtre par de l'eau chaude j'ai obtenu une fois une substance bien cristallisée fondant à 107°; je n'ai pas réussi à l'obtenir une seconde fois. La masse grisâtre, restant sur le filtre après un lavage avec l'eau, se dissout pour la plus grande partie dans l'acide acétique concentré bouillant; en refroidissant, la liqueur filtrée dépose des aiguilles magnifiques, qui sont pures après une nouvelle cristallisation dans le même menstrue. Elles sont alors blanches et exemptes de chlore et de mercure. Leur point de fusion est à 197°. Elles se dissolvent très-

difficilement dans de l'eau bouillante, difficilement dans l'éther et l'alcool, et peu dans la benzine.

En voici les analyses:

I.	0.2608	gr.	donnèrent	23.7	c.M.³	d'azote à	17°,	bar.	764	m.M.
II.	0.1880	„	„	16.1	„	„ „	14°,	„	772	„
III.	0.2245	„	„	20.2	„	„ „	13°,	„	770	„
IV.	0.2084	„	„	0.0918	gr.	H_2O et	0.5176	gr.	CO_2.	
V.	0.2037	„	„	0.0880	„	„ „	0.5053	„	„	
VI.	0.2032	„	„	0.0888	„	„ „	0.5011	„	„	

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calculé p. $C_{15}H_{12}Az_2O_3$
C	—	—	—	67.7	67.8	67.3	67.2
H	—	—	—	4.9	4.8	4.8	4.5
Az	10.6	10.2	10.8	—	—	—	10.45

La matière n'étant pas volatile sans décomposition on a exécuté la détermination du poids moléculaire par voie cryoscopique:

a. Dans l'acide acétique glacial (B. 21, 860).

Concentration de la solution 0.65 %.

Abaissement du point de congélation 0°.11 C.; d'où résulte le poids moléculaire (Constante = 39) 229.

b. Dans le phénol avec le dépressimètre de M. Eykman.

Concentration de la solution 1.27 %.

Abaissement du point de congélation 0°.386 C.; d'où résulte le poids moléculaire (Constante = 76) 250.

Calculé pour $C_{15}H_{12}Az_2O_3$: 268.

Cette combinaison $C_{15}H_{12}Az_2O_3$ est la dibenzoylurée symétrique $CO\begin{matrix}/AzHCOC_6H_5\\ \backslash AzHCOC_6H_5\end{matrix}$. En voici les preuves.

1. En faisant bouillir la matière avec de la lessive de potasse caustique, tout l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque. 0.2673 gr. donnèrent 0.0315 gr. AzH_3, calculé 0.0340 gr.

2. Dans ce procès il se forme outre l'ammoniaque, de l'acide benzoïque et carbonique; ce dernier fut dosé. On

traita à chaud pendant quelques heures dans un petit ballon, qui communiquait avec un réfrigérant ascendant muni d'un tube rempli de chaux sodique, 0.6750 gr. avec une solution de soude caustique 1 : 100, fraichement préparée de sodium et d'eau. On introduisit ensuite dans le ballon quelques morceaux de zinc; en y versant au moyen d'un entonnoir à robinet un excès d'acide dilué, l'acide carbonique formé fut mis en liberté et entrainé dans un appareil de LIEBIG par l'hydrogène qui se dégageait en même temps. Augmentation de poids de l'appareil après correction 0.1092 gr.; calculé dans la supposition que 1 mol. $C_{15}H_{12}Az_2O_3$ donne 1 mol. CO_2 : 0.1109 gr. — 0.5102 gr. donnèrent, traités de la même manière, 0.0835 gr. CO_2; calculé 0.0836 gr.

3. En chauffant la matière dans un tube scellé an bain marie pendant quelque temps avec de l'ammoniaque concentrée, on obtient outre une grande quantité de benzoate d'ammonium un petit rendement de benzamide (le point de fusion fut trouvé à 126°; elle donne avec de l'alcali de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque). Je n'ai pu confirmer l'observation de M. SCHMIDT (J. pr. (2) 5, 58) qu'en traitant avec de la potasse caustique la dibenzoylurée symétrique (obtenue par lui en faisant réagir la phosgène sur la benzamide) il se sépare de la benzamide. On ne trouve pas trace de cette combinaison, même en décomposant la dibenzoylurée avec seulement 2 mol. KOH sur 1 mol. de celle-là dans une solution diluée. Il ne se forme pas non plus d'urée dans cette décomposition.

4. Pour pouvoir décider si la dibenzoylurée était de structure symétrique ou asymétrique je l'ai chauffée avec de l'aniline. Si sa structure était symétrique on devait s'attendre à une réaction selon l'équation:

$$CO(AzHCOC_6H_5)_2 + 2\,H_2AzC_6H_5 = CO(AzHC_6H_5)_2 + 2\,AzH_2COC_6H_5 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \mathrm{I}$$

donc comme produits de la diphenylurée et de la benzamide.

Si au contraire la structure était asymétrique la réaction serait probablement:

$$CO\begin{matrix}/Az(COC_6H_5)_2\\ \backslash AzH_2\end{matrix} + 2\,H_2AzC_6H_5 = CO(AzHC_6H_5)_2 + \\ + AzH_3 + HAz(COC_6H_5)_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad II$$

tandis que par un procès secondaire la dibenzamide serait changée par l'aniline soit en molécules égales de benzanilide et de benzamide, soit seulement en benzanilide. Une troisième supposition c'est que la dibenzamide par le chauffage serait décomposée en azide benzoïque et en benzonitrile.

En chauffant 1 partie de la dibenzoylurée avec 4 parties d'aniline de 180° à 190° il y a réaction avec dégagement d'ammoniaque. Après quelques heures on fait cesser la réaction; l'excès d'aniline dans le produit brut est éloigné par un courant de vapeur. La solution bouillante aqueuse qui se trouve alors dans le matras est décantée rapidement d'une masse cristalline. Dans la solution décantée il se cristallise par refroidissement de la benzamide, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'eau. Le point de fusion fut trouvé à 125°. Dosage de l'azote selon la méthode de M. Kjeldahl:

0.6103 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, neutralisant 51.4 c.M³ d'acide $^1/_{10}$ normal.

Az trouvé 11.8 %; calculé pour $C_6H_5 . COAzH_2$ 11.6 %.

La masse cristalline, restée dans le matras, est épuisée par de l'alcool chaud, qui porte en solution la benzanilide avec un peu de diphénylurée. Quoique ces combinaisons aient une solubilité assez différente dans l'alcool, de nombreuses cristallisations sont nécessaires pour obtenir la benzanilide à l'état pur. Le point de fusion fut trouvé à 162°. Dosage de l'azote selon la méthode M. Kjeldahl:

0.1451 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, neutralisant 7.1 c.M³ d'acide $^1/_{10}$ normal.

Az trouvé 6.9 %; calculé pour $C_6H_5CO . AzHC_6H_5$ 7.1 %.

Ce qui reste après épuisement avec de l'alcool chaud est pour la plupart de la s-diphénylurée. Cette substance est purifiée par cristallisation dans de l'acide acétique concentré.

Son point de fusion fut trouvé à 235°. Dosage de l'azote selon la méthode de M. Kjeldahl:

0.2069 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, neutralisant 19.3 c.M³ d'acide $^1/_{10}$ normal.

Az trouvé 13.1 %; calculé pour $CO(AzHC_6H_5)_2$ 13.2 %.

Il y a donc formation d'ammoniaque, de benzamide, de benzanilide et de s-diphénylurée; cependant la benzamide et la s-diphénylurée sont les deux produits principaux; de 10 gr. de dibenzoylurée j'ai obtenu à peine 0.5 gr. de benzanilide. Il était donc probable que cette dernière était un produit secondaire, formé par réaction de l'aniline sur la benzamide, ce qui expliquerait aussi le dégagement d'ammoniaque. En effet j'ai trouvé que ces deux substances réagissent lentement à une température de 180°—190°. La réaction primaire de l'aniline sur la dibenzoylurée a donc lieu suivant l'équation I, ce qui prouve la structure symétrique de ce dérivé d'urée.

Une dibenzoylurée est mentionnée trois fois dans la littérature chimique. D'abord par M. Schmidt (voyez p. 73); il ne donne pas de point de fusion. M. Creath (B. 7, 1739) obtint une pareille combinaison par l'action du carbonate de guanidine sur l'acide benzoïque anhydre. Le point de fusion était à 210°. Enfin M. Buddéus (J. pr. (2) 42, 46) acquit une dibenzoylurée par l'action de la sodiumcyanamide sur le chlorure de benzoyle. Il trouva le point de fusion comme moi à 197°. Cependant il croit que la combinaison est asymétrique parcequ'il tient le derivé de M. Creath pour symétrique.

Il me semblait désirable de préparer la dibenzoylurée selon la méthode de M. Creath; je n'ai cependant pas obtenu de combinaison fondant à 210°, mais à 197°; ce point de fusion ne changea pas après deux cristallisations dans l'acide acétique concentré. Un dosage de l'azote prouva que le corps était pur:

0.1960 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, neutralisant 14.3 c.M³ d'acide $^1/_{10}$ normal. Az trouvé 10.2 %; calculé pour $CO(AzHCO . C_6H_5)_2$: 10.45 %.

M. van Calker a eu l'extrême bienveillance de comparer les cristaux de dibenzoylurée, obtenus du mercure fulminant et par voie de M. Creath; il me communique que, quant à leurs propriétés cristallographiques et optiques, ils sont identiques.

Toutes les dibenzoylurées, obtenues jusqu'à présent, sont donc identiques et de structure symétrique.

Tentatives pour la synthèse du fulminate de mercure.

M. Kekulé communiqua (A. 101, 200) qu'il voulait tenter cette synthèse en partant de l'acétonitrile ou de la chloropicrine; cependant, s'il les a faites, il n'a jamais publié ces expériences. Comme mes tentatives en partant du monobromnitrométhane n'ont pas eu le résultat désiré je ne les décrirai que très-sommairement. En versant 1.4 gr. (1 mol.) de cette combinaison dans une solution chaude aqueuse de 4.7 gr. (1 mol.) HgO, $HgCy_2$, elle se dissout, mais en même temps il se sépare un précipité jaune-rouge. Ce dernier est probablement $CHgBrAzO_2$, melé avec un peu d'oxyde de mercure, car il dégage avec des acides dilués l'odeur pénétrante et caractéristiqne du monobromnitrométhane, et le dosage du mercure donnait dans deux diverses préparations 65.7 % et 66.3 %, tandis que la formule nommée exige 59.2 %. Le précipité contient tout le brome parceque la liqueur filtrée ne contient pas cet élément. Aussi la substitution du brome par le cyanogène n'a pas eu lieu, le filtrat contenant la même quantité d'azote que la solution employée de HgO, $HgCy_2$. Le précipité n'est pas explosif au coup de marteau et ne détone que faiblement par l'échauffement, ce qui le distingue donc beaucoup du corps $CHgHAzO_2$, obtenu par M. V. Meyer, corps très-dangereux par sa grande explosivité. J'ai traité la combinaison $CHgBrAzO_2$ soit avec du

cyanogène de mercure soit avec du cyanure de potassium, sans que j'aie pu observer la formation du fulminate ou du fulminurate. Par traitement avec le premier elle ne change pas, avec le second il se dégage un corps volatil d'une odeur analogue à celle de l'acide prussique, et dans la solution refroidie cristallise le sel double KBr, $HgCy_2$, 2 aq. Le corps volatil ne peut pas être l'acide fulminique, parceque la solution reste très-alcaline pendant toute la réaction.

Etude quantitative de l'action du chlore et de l'eau sur le fulminate de mercure.

Avant d'aborder ce sujet j'ai dû chercher une méthode permettant de doser dans une liqueur contenant du chlore libre, de l'acide chlorhydrique, du chlorure de cyanogène, du sublimé corrosif et de la chloropicrine chacune des trois substances nommées premièrement. En voici une qui est facile à exécuter et qui donne des résultats suffisamment exacts pour le but proposé. J'ai opéré sur une solution qui fut préparée ainsi: une solution aqueuse de chlore fut mélangée avec un certain volume d'acide chorhydrique $^1/_{10}$ normal et ce mélange fut dilué d'eau jusqu'à un certain volume. Alors j'y ai introduit quelques gouttes de chloropicrine et un poids connu de $HgCy_2$, qui entra facilement en solution, après quoi le ballon fut scellé et mis dans l'obscurité pendant quelques heures. La liqueur contenait alors toutes les substances nommées et encore une certaine quantité de $HgCy_2$ non attaqué. L'acide chlorhydrique peut être déterminé quand on éloigne d'abord le chlore libre et le chlorure de cyanogène par un courant d'air. La solution contient alors encore $HgCl_2$, $HgCy_2$ et HCl. En y ajoutant une solution de KJ, jusqu'à ce que le précipité de HgJ_2 soit dissous, le mercure s'y trouve sous forme de sels doubles qui ne sont pas attaqués par l'alcali et on peut doser

le HCl par analyse volumétrique en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

Pour déterminer le chlore libre, on verse un volume connu de la solution dans une solution de KJ. L'iode qui se sépare peut être dosé en employant une solution titrée de $Na_2S_2O_3$. Dans ce même liquide on peut trouver alors le CyCl en y ajoutant un excès d'une solution d'alcali $^1/_{10}$ normale. Le CyCl se décompose en KCl et KCAzO et l'excès d'alcali peut être trouvé en ajoutant de la phénolphtaléine et par le titrage avec de l'acide sulfurique $^1/_{10}$ normal.

La chloropicrine ne cause aucune perturbation parcequ'elle n'est attaquée que très-lentement par une solution de KJ en mettant en liberté de l'iode, et l'alcali dilué ne l'attaque pas du tout. Voici quelques déterminations.

I. 100 c.M³. $^1/_{10}$ N. HCl + 400 c.M³. solution de chlore. 25 c.M³. de ce liquide sont équivalents a 20.7 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

Dans 425 c.M³ furent portés 2.142 gr. de $HgCy_2$ et deux gouttes de chloropicrine, qui n'entrèrent pas sensiblement en dissolution.

Acide chlorhydrique: dans 25 c.M³. trouvé 5.0 c.M³. $^1/_{10}$ N; calculé 5.0 c.M³.

Chlore resté libre: 25 c.M³. sont équivalents à 1.6 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

Après titrage du chlore libre, on a ajouté 25 c.M³. $^1/_{10}$ N. alcali; excès d'alcali = 2.0 c.M³. $^1/_{10}$ N. On a donc:

Chlore dans 25 c.M³. avant la réaction: 20.7 c.M³. $^1/_{10}$ normal.
" " " resté libre après la réaction: 1.6 " " "
Chlore entré en réaction 19.1 c.M³. $^1/_{10}$ normal.

Alcali employé pour saturer HCl et pour décomposer CyCl:
25.0 — 2.0 = 23.0 c.M³. $^1/_{10}$ N.
Alcali employé pour saturer HCl 5.0 " " "
Alcali employé pour décomposer CyCl: 18.0 c.M³. $^1/_{10}$ N.

Comme la moitié du chlore disparu est employé pour

former le CyCl ($HgCy_2 + 4\ Cl = HgCl_2 + 2\ CyCl$) on a donc pour le chlore combiné avec le cyanogène $\frac{19.1}{2} = 9.5$ c.M³. $^1/_{10}$N.

Et parceque aussi la moitié de l'alcali, nécessaire pour décomposer le CyCl, indique le chlore contenu dans cette combinaison, on a aussi: chlore combiné dans le cyanogène trouvé: $\frac{18.0}{2} = 9.0$ c.M³. $^1/_{10}$ N.

II. Même solution, le jour suivant.

Acide libre trouvé dans 25 c.M³. 6.2 c.M³. $^1/_{10}$ N. Calculé 5.0.
Chlore resté libre „ „ „ 1.4 „ „ „
Alcali employé pour saturer HCl et pour décomposer CyCl: 25.4.

De ces données on calcule:
chlore présent dans CyCl: 9.7 c.M³. $^1/_{10}$ N.
chlore trouvé dans le chlorure de cyanogène: 9.6 „ „ „

III. Même solution, après une semaine.

Acide libre trouvé dans 25 c.M³.: 7.8, calculé 5.0 c.M³. $^1/_{10}$ N.

Quoique la solution restât toujours dans l'obscurité on voit que la quantité d'acide libre augmente lentement, ce qui doit être causé par une lente décomposition de CyCl par l'eau en HCl et CAzOH. Il est vrai que ce dernier se transformera en carbonate d'ammonium qui neutralisera l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque n'étant cependant pas indiqué par la phénolphtaléine, on trouvera le chlorure d'ammonium comme acide chlorhydrique libre. J'ai essayé la teinture de tournesol comme indicateur; mais elle ne virait que très-lentement au rouge et ne peut donc pas être employé dans ce cas. On ne peut donc trouver l'acide chlorhydrique libre avec quelque exactitude que peu de temps après la réaction.

Encore il est à observer qu'après le titrage du chlore libre la solution devenue incolore vire peu à peu au jaune par séparation d'iode. La cause en est le chlorure de cyanogène, car en l'éloignant par un courant d'air aussitôt après le titrage mentionné le liquide reste parfaitement incolore. Le CyCl doit donc être réduit par le HJ présent (KJ +

$HCl = HJ + KCl$) en HCy et HCl, en mettant l'iode en liberté. Pour doser le CyCl il faut donc ajouter l'excès d'alcali aussitôt que possible après le titrage du chlore resté libre.

IV. 100 c.M³. $^1/_{10}$ N. HCl + 400 c.M³. solution de chlore.

25 c.M³. de ce liquide sont équivalents à 18.2 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

On ajouta à 250 c.M³. 1.26 gr. de $HgCy_2$ et deux gouttes de chloropicrine.

Acide chlorhydrique trouvé dans 25 c.M³. : 5.2 c.M³., calculé 5.0 c.M³.

Chlore resté libre: 25 c.M³. sont équivalents à 0.6 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

Alcali employé pour saturer HCl et pour décomposer CyCl : 21.3 c.M³. $^1/_{10}$ N.

De ces données on calcule:

Chlore présent dans le CyCl : 8.8 c.M³. $^1/_{10}$ N.
" trouvé " " " : 8.05 " " "

La méthode décrite fut employée pour doser les produits de réaction du chlore et de l'eau sur le fulminate de mercure. Pour étudier cette réaction j'ai introduit dans un volume connu de solution de chlore d'un titre connu un certain poids de fulminate; ensuite le cylindre fut scellé et secoué dans l'obscurité jusqu'à disparition du fulminate. Le fulminate employé avait été purifié par du cyanure de potassium et séché sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Ces expériences ont fait voir:

1°. qu'il se forme dans ce procès une quantité considérable d'acide libre.

2°. que la chloropicrine et le chlorure de cyanogène ne sont pas les seuls produits de la réaction, résultat auquel on devait s'attendre après la constatation d'acide libre, parceque celui-ci n'entre pas dans l'équation donnée par M. Kekulé: $C_2Az_2O_2Hg + 6\,Cl = CCl_3AzO_2 + ClCy + HgCl_2$.

Par là il n'est pas possible d'opérer comme il a été décrit; le titrage du chlore resté libre n'offre pas de difficultés; mais l'acide chlorhydrique ne peut être déterminé par titrage qu'après extraction répétée de la solution (déjà traitée par un courant d'air) avec de l'éther; car en voulant titrer la solution après éloignement du chlore libre et du chlorure de cyanogène on obtient, en ajoutant de l'alcali $^1/_{10}$ N., déjà après quelques centimètres une coloration jaune qui augmente si l'on en ajoute encore. Par cette même raison la détermination du chlorure de cyanogène n'est pas possible.

Voici le résultat de quelques dosages.

I. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 23.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

Dans 600 c.M³. furent introduits 2.6827 gr. de fulminate. Quand ils eurent disparu 50 c.M³. de la liqueur contenaient une quantité de chlore libre équivalente à 17.4 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$. Par le calcul on trouve que 5.1 at. de chlore sont entrés en action sur 1 mol. de fulminate. Après prélèvement des 50 c.M³. le cilindre fut scellé et mis dans l'obscurité pendant 3 jours. Alors 50 c.M³. exigèrent 8.4 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$, ce qui donne sur 1 mol. de fulminate 6.3 at. de chlore.

II. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 30.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

Dans 500 c.M³. furent introduits 2.6000 gr. de fulminate. Titre de chlore libre, immédiatement après disparition du fulminate:

$$50 \text{ c.M}^3. = 29.4 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3,$$

soit 5.0 at. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

Même solution après 4 jours:

$$50 \text{ c.M}^3. = 12.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3,$$

soit 6.9 at. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

III. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 18.3 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

1.254 gr. de fulminate furent mesurés dans 100 cM³. Titre du chlore après disparition du fulminate :

$$34\ cM^3 = 17.4\ cM^3 \cdot \frac{1}{10}\ N.\ Na_2S_2O_3.$$

soit 5.7 gr. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

Dans les 34 cM³ restant de la liqueur on trouva selon la manière indiquée une quantité d'acide libre équivalente à 9.9 cM³. $\frac{1}{10}$ N. acide, soit sur 1 mol. de fulminate 1.8 mol. d'acide libre.

Or, on a :

Les 100 cM³. de solution de chlore employés équivalant à 91.5 cM³. $\frac{1}{10}$ N. $Na_2S_2O_3$. Chlore encore libre après disparition du fulminate 0.254 gr. = 1 mol. en moins :

$$34.0\ cM^3 \cdot \frac{1}{10}\ N.\ Na_2S_2O_3$$

Donc chlore entré en réaction : 57.5 cM³ $\frac{1}{10}$ N.

Chlore contenu dans le $HgCl_2$: 20 cM³ $\frac{1}{10}$ N.

Restent donc 37.5 cM³. $\frac{1}{10}$ N. de chlore liés dans des combinaisons organiques et dans l'acide chlorhydrique libre. Comme ce dernier est présent en une quantité de 18 cM³. $\frac{1}{10}$ N., on a donc seulement pour les combinaisons organiques une quantité de chlore de 37.5 — 18 = 19.5 cM³. $\frac{1}{10}$ N. Parcequ'une partie de ce chlore est lié dans le chlorure de cyanogène, la quantité de chloropicrine formée ne peut être que faible. Je l'ai encore démontré de la manière suivante. Comme on sait, la chloropicrine donne par réduction avec de l'acide acétique et de la limaille de fer de la méthylamine exempt d'ammoniaque (Geisse, A. 109, 284). Or, en réduisant de la même manière le liquide huileux qui se forme par l'action du chlore et de l'eau sur le fulminate, on acquiert un mélange d'ammoniaque et de méthylamine, dans lequel le premier corps est prépondérant.

Par les expériences décrites ici il me semble prouvé que la réaction du chlore sur le fulminate en présence de l'eau est plus complexe qu'on ne l'a pensé longtemps. Pour l'étudier plus à fond, il faudrait opérer sur une grande échelle. Les circonstances ne me permettant pas d'exécuter moi-même

ces expériences, il faut que je laisse ce thème intéressant à d'autres mains.

Action des halogènes secs sur le fulminate de mercure.

Le chlore aussi bien que le brome attaquent le fulminate en l'absence de l'eau. D'abord j'ai employé le tétrachlorméthane comme dissolvant; mais la réaction s'accomplissant alors avec une extrême lenteur, son usage ne semblait pas pratique. La réaction s'accomplit, mais encore lentement, en exposant le fulminate aux vapeurs du chlore on du brome. Ce dernier élément mis en contact sous forme liquide avec le fulminate cause une explosion violente.

J'ai introduit 1.0 gr. de fulminate sec dans un ballon d'environ 200 c.M^3., à col rétréci; l'air fut chassé ensuite par du chlore sec, après quoi le ballon fut scellé à la lampe. Il y avait donc sur 1 mol. de fulminate environ 4 at. de chlore. Après deux jours la couleur du chlore avait disparu. En cassant la pointe du ballon dans du mercure, celui-ci monta presque à la hauteur barométrique. Le chlore était donc absorbé sans dégagement d'un autre gaz. Le fulminate était changé en une masse jaunâtre d'une odeur violente; en y ajoutant un peu d'eau froide elle entra facilement en solution excepté un peu de liquide huileux. Il n'y avait donc pas de fulminate inattaqué. Par le fait que le fulminate est déjà changé par 4 at. de chlore il est peut-être à supposer que la même chose a lieu dans une dissolution aqueuse et que le produit primaire (le dichlornitroacétonitrile?) formé alors est attaqué de nouveau soit par le chlore, soit par une oxydation.

Pour l'action du brome le fulminate fut étendu dans une couche mince sur un verre de montre et mis dans un exsiccateur vide avec un petit flacon contenant du brome séché par de l'acide sulfurique. On employa encore 4 at. de ce dernier sur 1

mol. de fulminate, une quantité plus grande n'étant pas absorbée; car en employant quelque excès on ne voit dans l'exsiccateur que peu de vapeurs de brome pendant les premiers jours; plus tard l'air y est fortement chargé de brome, qui ne disparaît plus. Après la réaction le fulminate est changé en une masse molle jaunâtre, d'une odeur violente. En la distillant avec des vapeurs d'eau on obtient un liquide, crystallisant bientôt en gros cristaux, d'une odeur violente; en les pressant entre du papier buvard on éloigne encore un peu d'huile; leur point de fusion est alors à 50°. La combinaison obtenue a donc toutes les propriétés du dibromnitroacétonitrile. Il serait cependant possible que cette combinaison ne fût pas formée directement par le brome sec, mais seulement par l'action de l'eau sur le produit brut de la réaction, quoique son odeur était tout à fait la même que celle du dibromnitroacétonitrile. J'ai donc extrait le produit brut avec de l'éther de pétrole. En le distillant le résidu était une huile, dont l'odeur violente m'était bien connue. Elle ne cristallisait pas après quelques jours; mais en la secouant avec un peu d'eau froide elle se prit en masse, et, après pression des cristaux entre du papier buvard, leur point de fusion fut trouvé à 48°, donc un peu bas. Une distillation dans des vapeurs d'eau purifiait les cristaux et leur point de fusion était alors aussi à 50°. La masse jaunâtre, qui n'entrait pas en solution par l'éther de pétrole, était principalement du bromure mercurique. Je n'y ai pu constater la présence de l'acide prussique.

Groningue, Juin 1891.

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière,

PAR M. H. ELION [1]).

---

1. Dosage de l'Extrait.

L'auteur se sert depuis quelques années d'une méthode qui permet une grande exactitude. Tandis qu'on admettait que l'extrait, séché à une température de 97° dans un courant d'air sec, se décompose, l'auteur démontre, qu'en séchant à 97° dans un courant d'air sec et rarifié, l'extrait ne subit aucune modification sensible. On pèse le liquide dans de petits flacons cilindriques, bouchés à l'éméri et on l'évapore dans un appareil, se composant d'un cylindre, qu'on peut fermer hermétiquement, et muni d'une enveloppe dans laquelle on admet de la vapeur. L'évacuation, qui se fait au moyen d'une trompe à l'eau, est réglée en introduisant

---

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890. p. 291 et 321.

de l'air sec. D'abord on ne dépasse pas 250 millimètres pour empêcher le liquide de bouillir; plus tard la pression est diminuée jusqu'à 35—45 m.m. Les exemples suivants font voir qu'on obtient de cette manière des résultats très-concordants :

Numéro du moût.	Densité d. $^{15}/_{15}$.	Moût employé. gr.	Extrait. gr.	Extrait en centièmes du moût.	Moyenne.
27	1.04513	4.1338	0.4490	10.862	10.86
"	"	2.1065	0.2287	10.857	
37	1.02254	4.0654	0.2245	5.522	5.53
"	"	8.0916	0.4482	5.539	
5	1.08475	1.0875	0.2140	19.678	19.69
"	"	2.1223	0.4180	19.700	
9	1.07318	2.0817	0.3565	17.125	17.13
"	"	2,0990	0.3598	17.142	
12	1.06624	3.1620	0.4938	15.617	15.62
"	"	2.1313	0.3331	15.629	

La quantité d'extrait anhydre d'un moût est de beaucoup inférieure à celle qu'on trouve d'après la méthode usitée au moyen du tableau de M.M. Schulze et Ostermann. Les chiffres élevés de ce dernier tableau ne s'expliquent pas, comme on l'a supposé, par l'eau de cristallisation de la maltose. Par exemple un moût d'une densité d. $^{15}/_{15} = 1.05659$ contient, d'après Schulze, 14.26 % d'extrait, tandis que le dosage direct n'a donné que 13.46 %. Dans 100 gr. de moût on a trouvé 8.25 gr. de maltose, n'exigeant que 0.434 gr. d'eau de cristallisation. Comme la différence est de 0.800 gr., il y avait 0.366 gr. d'eau de surplus dans l'extrait, séché d'après Schulze.

Il est donc indispensable de déterminer toujours l'extrait à l'état anhydre. Pour les recherches industrielles M. E. a dressé un tableau indiquant l'extrait anhydre des moûts d'une densité jusqu'à 1.0992 et dont l'exactitude fut contrôlée par un grand nombre d'essais, faits avec du moût de

composition et d'origine différente, aussi bien qu'avec de la bière qu'on avait dépouillée de son alcool.

2. Dosage de la maltose.

Les méthodes dont on se sert généralement reposent sur la supposition que la réduction de la liqueur de Féhling est due seulement à la maltose, contenue dans le moût ou dans la bière. Une étude des résultats obtenus dans la brasserie avec des moûts, analysés de cette manière, a convaincu l'auteur, que le dosage par la liqueur cuivrique n'a que peu de valeur pour reconnaître la composition du moût, de sorte qu'il fallait rechercher une autre méthode qui permit de doser la maltose réelle. M. Elion se sert d'une culture pure de saccharomyces cerevisiae, qu'il ensemence en quantité minime dans le liquide stérilisé en prenant les précautions nécessaires pour que nul autre organisme ne puisse se développer. Le liquide fermenté réduit toujours fortement la liqueur de Féhling, néanmoins il s'ensuit des expériences de l'auteur, qu'il ne retient plus de maltose, qui est complètement éliminée par l'action de la levure. On opère sur une quantité pesée du liquide; après que la fermentation ait eu lieu la levure formée est séparée par filtration, puis le liquide est en partie évaporé pour chasser l'alcool et porté ensuite à son poids primitif en ajoutant de l'eau distillée. Dans ce liquide, ainsi que dans le moût ou la bière primitive, on recherche: l'extrait d'après la méthode de l'auteur, la maltose apparente avec la liqueur de Féhling et la dextrose formée par l'inversion avec de l'acide chlorhydrique en dosant avec la liqueur cuivrique.

En comparant la diminution des valeurs correspondantes l'auteur a pu constater que le sucre fermentescible se compose essentiellement de maltose et qu'il n'y a pas lieu de tenir compte d'autres sucres dont la présence, en petite quantité, n'est pourtant pas exclue.

Voici quelques résultats:

Numéro.	Extrait primitif du moût.	Durée de la fermentation.	Maltose en centièmes du moût d'après :		
			la diminution de l'extrait.	la diminution de la réductions	la diminution de la glucose.
I A	13.33	21 jours	7.78	7.71	7.51
I B	"	36 "	7.75	7.70	7.56
II	10.46	18 "	6.77	6.62	6.46
III	13.46	17 "	8.25	8.23	8.15
IV A	13.88	23 "	8.20	7.97	8.00
IV B	"	26 "	8.21	7.95	7.93
IV C	"	360 "	8.36	8.02	—
V	13.93	35 "	9.18	9.49	8.90

La diminution un peu plus forte de l'extrait en IV C. s'explique par la vie aérobie de la levure pendant un an à peu près, à une température de 25° C.

L'auteur a appliqué la même méthode à la recherche des produits qu'on obtient par l'action de la diastase sur la fécule.

En faisant fermenter de la même manière le sucre de candis pur M. E. a pu constater qu'une quantité de matière nutritive inférieure à 0.6 gr. suffit pour faire fermenter 100 gr. de sucre en ajoutant une trace de levure, de sorte que dans les analyses du moût on peut négliger la petite quantité de matière nutritive, fixée dans la levure formée.

En discutant la valeur des trois méthodes, indiquées plus haut pour la recherche de la maltose réelle, l'auteur fait remarquer que la méthode de doser la quantité d'extrait anhydre que la fermentation fait disparaître, doit être regardée comme la plus exacte.

Dans le tableau suivant les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à ceux de l'ancienne méthode pour faire voir que la maltose réelle dans le moût est beaucoup plus faible qu'on ne le croyait jusqu'ici d'après la réduction de la liqueur de Féhling.

Numéro.	Maltose réelle en centièmes d'extrait.		Maltose apparente en centièmes d'extrait d'après la réduction de la liqueur de FÉHLING.	Maltose réelle en centièmes de maltose apparente.	
	D'après la diminution de l'extrait.	D'après la diminution de la réduction.		D'après la diminution de l'extrait.	D'après la diminution de la réduction.
I A	58.4	57.8	67.2	86.9	86.0
I B	58.1	57.8	67.2	86.5	86.0
II	64.7	63.3	70.2	92.2	90.2
III	61.3	61.1	70.1	87.4	87.2
IV A	59.1	57.4	66.7	88.6	86.0
IV B	59.2	57.3	66.7	88.8	85.9
V	65.9	68.1	76.4	86.3	89.1

Dans la bière l'écart est encore beaucoup plus grand; dans deux échantillons de composition différente on a trouvé sur 100 gr. de biêre:

I. Extrait 6.05 gr.; maltose réelle 0.56 gr.; maltose apparente d'après la réduction de la liqueur de FÉHLING 1.613 gr.

II. Extrait 7.039 gr.; maltose réelle 1.42 gr.; maltose apparente d'après la réduction de la liqueur dc FÉHLING 2.538 gr.

La réduction de l'extrait infermentescible peut servir comme point de départ pour la recherche des corps qu'on peut ranger, d'après leur composition chimique, entre la maltose et les dextrines dépourvues de pouvoir réducteur.

L'auteur a ajouté des renseignements sur le dosage du protoxyde de cuivre et l'inversion par l'acide chlorhydrique et fait ressortir la valeur de la nouvelle méthode pour juger des bières à un point de vue de conservation, ainsi que pour l'étude des procès, qui jouent un rôle dans la brasserie.

S. H.

$HCl = HJ + KCl$) en HCy et HCl, en mettant l'iode en liberté. Pour doser le CyCl il faut donc ajouter l'excès d'alcali aussitôt que possible après le titrage du chlore resté libre.

IV. 100 c.M³. $^1/_{10}$ N. $HCl + 400$ c.M³. solution de chlore.

25 c.M³. de ce liquide sont équivalents à 18.2 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

On ajouta à 250 c.M³. 1.26 gr. de $HgCy_2$ et deux gouttes de chloropicrine.

Acide chlorhydrique trouvé dans 25 c.M³. : 5.2 c.M³., calculé 5.0 c.M³.

Chlore resté libre: 25 c.M³. sont équivalents à 0.6 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$.

Alcali employé pour saturer HCl et pour décomposer CyCl : 21.3 c.M³. $^1/_{10}$ N.

De ces données on calcule:

Chlore présent dans le CyCl : 8.8 c.M³. $^1/_{10}$ N.
" trouvé " " " : 8.05 " " "

La méthode décrite fut employée pour doser les produits de réaction du chlore et de l'eau sur le fulminate de mercure. Pour étudier cette réaction j'ai introduit dans un volume connu de solution de chlore d'un titre connu un certain poids de fulminate; ensuite le cylindre fut scellé et secoué dans l'obscurité jusqu'à disparition du fulminate. Le fulminate employé avait été purifié par du cyanure de potassium et séché sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant. Ces expériences ont fait voir:

1°. qu'il se forme dans ce procès une quantité considérable d'acide libre.

2°. que la chloropicrine et le chlorure de cyanogène ne sont pas les seuls produits de la réaction, résultat auquel on devait s'attendre après la constatation d'acide libre, parceque celui-ci n'entre pas dans l'équation donnée par M. Kekulé: $C_2Az_2O_2Hg + 6\,Cl = CCl_3AzO_2 + ClCy + HgCl_2$.

Par là il n'est pas possible d'opérer comme il a été décrit; le titrage du chlore resté libre n'offre pas de difficultés; mais l'acide chlorhydrique ne peut être déterminé par titrage qu'après extraction répétée de la solution (déjà traitée par un courant d'air) avec de l'éther; car en voulant titrer la solution après éloignement du chlore libre et du chlorure de cyanogène on obtient, en ajoutant de l'alcali $^1/_{10}$ N., déjà après quelques centimètres une coloration jaune qui augmente si l'on en ajoute encore. Par cette même raison la détermination du chlorure de cyanogène n'est pas possible.

Voici le résultat de quelques dosages.

I. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 23.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

Dans 600 c.M³. furent introduits 2.6827 gr. de fulminate. Quand ils eurent disparu 50 c.M³. de la liqueur contenaient une quantité de chlore libre équivalente à 17.4 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$. Par le calcul on trouve que 5.1 at. de chlore sont entrés en action sur 1 mol. de fulminate. Après prélèvement des 50 c.M³. le cilindre fut scellé et mis dans l'obscurité pendant 3 jours. Alors 50 c.M³. exigèrent 8.4 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$, ce qui donne sur 1 mol. de fulminate 6.3 at. de chlore.

II. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 30.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

Dans 500 c.M³. furent introduits 2.6000 gr. de fulminate. Titre de chlore libre, immédiatement après disparition du fulminate:

$$50 \text{ c.M}^3. = 29.4 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3,$$

soit 5.0 at. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

Même solution après 4 jours:

$$50 \text{ c.M}^3. = 12.1 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3,$$

soit 6.9 at. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

III. Titre de la solution de chlore:

$$20 \text{ c.M}^3. = 18.3 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

0.284 gr. de fulminate furent introduits dans 100 c.M³. Titre du chlore après disparition du fulminate:

$$50 \text{ c.M}^3. = 17.0 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3,$$

soit 5.7 at. de chlore sur 1 mol. de fulminate.

Dans les 50 c.M³. restant de la liqueur on trouva selon la manière indiquée une quantité d'acide libre équivalente à 9.0 c.M³. $^1/_{10}$ N. alcali, soit sur 1 mol. de fulminate 1.8 mol. d'acide libre.

Or, on a:

les 100 c.M³. de solution de chlore employés équivalant à 91.5 c.M³. $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$. Chlore encore libre après disparition du fulminate (0.284 gr. = 1 mol. en mgr.):

$$34.0 \text{ c.M}^3. \ ^1/_{10} \text{ N. } Na_2S_2O_3.$$

Donc chlore entré en réaction: 57.5 c.M³ $^1/_{10}$ N.

Chlore contenu dans le $HgCl_2$: 20 c.M³ $^1/_{10}$ N.

Restent donc 37.5 c.M³. $^1/_{10}$ N. de chlore liés dans des combinaisons organiques et dans l'acide chlorhydrique libre. Comme ce dernier est présent en une quantité de 18 c.M³. $^1/_{10}$ N., on a donc seulement pour les combinaisons organiques une quantité de chlore de 37.5 — 18 = 19.5 c.M³. $^1/_{10}$ N. Parcequ'une partie de ce chlore est lié dans le chlorure de cyanogène, la quantité de chloropicrine formée ne peut être que faible. Je l'ai encore démontré de la manière suivante. Comme on sait, la chloropicrine donne par réduction avec de l'acide acétique et de la limaille de fer de la méthylamine exempt d'ammoniaque (Geisse, A. 109, 284). Or, en réduisant de la même manière le liquide huileux qui se forme par l'action du chlore et de l'eau sur le fulminate, on acquiert un mélange d'ammoniaque et de méthylamine, dans lequel le premier corps est prépondérant.

Par les expériences décrites ici il me semble prouvé que la réaction du chlore sur le fulminate en présence de l'eau est plus complexe qu'on ne l'a pensé longtemps. Pour l'étudier plus à fond, il faudrait opérer sur une grande échelle. Les circonstances ne me permettant pas d'exécuter moi-même

ces expériences, il faut que je laisse ce thème intéressant à d'autres mains.

Action des halogènes secs sur le fulminate de mercure.

Le chlore aussi bien que le brome attaquent le fulminate en l'absence de l'eau. D'abord j'ai employé le tétrachlorméthane comme dissolvant; mais la réaction s'accomplissant alors avec une extrême lenteur, son usage ne semblait pas pratique. La réaction s'accomplit, mais encore lentement, en exposant le fulminate aux vapeurs du chlore on du brome. Ce dernier élément mis en contact sous forme liquide avec le fulminate cause une explosion violente.

J'ai introduit 1.0 gr. de fulminate sec dans un ballon d'environ 200 c.M^3., à col rétréci; l'air fut chassé ensuite par du chlore sec, après quoi le ballon fut scellé à la lampe. Il y avait donc sur 1 mol. de fulminate environ 4 at. de chlore. Après deux jours la couleur du chlore avait disparu. En cassant la pointe du ballon dans du mercure, celui-ci monta presque à la hauteur barométrique. Le chlore était donc absorbé sans dégagement d'un autre gaz. Le fulminate était changé en une masse jaunâtre d'une odeur violente; en y ajoutant un peu d'eau froide elle entra facilement en solution excepté un peu de liquide huileux. Il n'y avait donc pas de fulminate inattaqué. Par le fait que le fulminate est déjà changé par 4 at. de chlore il est peut-être à supposer que la même chose a lieu dans une dissolution aqueuse et que le produit primaire (le dichlornitroacétonitrile?) formé alors est attaqué de nouveau soit par le chlore, soit par une oxydation.

Pour l'action du brome le fulminate fut étendu dans une couche mince sur un verre de montre et mis dans un exsiccateur vide avec un petit flacon contenant du brome séché par de l'acide sulfurique. On employa encore 4 at. de ce dernier sur 1

mol. de fulminate, une quantité plus grande n'étant pas absorbée; car en employant quelque excès on ne voit dans l'exsiccateur que peu de vapeurs de brome pendant les premiers jours; plus tard l'air y est fortement chargé de brome, qui ne disparaît plus. Après la réaction le fulminate est changé en une masse molle jaunâtre, d'une odeur violente. En la distillant avec des vapeurs d'eau on obtient un liquide, crystallisant bientôt en gros cristaux, d'une odeur violente; en les pressant entre du papier buvard on éloigne encore un peu d'huile; leur point de fusion est alors à 50°. La combinaison obtenue a donc toutes les propriétés du dibromnitroacétonitrile. Il serait cependant possible que cette combinaison ne fût pas formée directement par le brome sec, mais seulement par l'action de l'eau sur le produit brut de la réaction, quoique son odeur était tout à fait la même que celle du dibromnitroacétonitrile. J'ai donc extrait le produit brut avec de l'éther de pétrole. En le distillant le résidu était une huile, dont l'odeur violente m'était bien connue. Elle ne cristallisait pas après quelques jours; mais en la secouant avec un peu d'eau froide elle se prit en masse, et, après pression des cristaux entre du papier buvard, leur point de fusion fut trouvé à 48°, donc un peu bas. Une distillation dans des vapeurs d'eau purifiait les cristaux et leur point de fusion était alors aussi à 50°. La masse jaunâtre, qui n'entrait pas en solution par l'éther de pétrole, était principalement du bromure mercurique. Je n'y ai pu constater la présence de l'acide prussique.

Groningue, Juin 1891.

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière,

PAR M. H. ELION [1]).

---

1. Dosage de l'Extrait.

L'auteur se sert depuis quelques années d'une méthode qui permet une grande exactitude. Tandis qu'on admettait que l'extrait, séché à une température de 97° dans un courant d'air sec, se décompose, l'auteur démontre, qu'en séchant à 97° dans un courant d'air sec et rarifié, l'extrait ne subit aucune modification sensible. On pèse le liquide dans de petits flacons cilindriques, bouchés à l'éméri et on l'évapore dans un appareil, se composant d'un cylindre, qu'on peut fermer hermétiquement, et muni d'une enveloppe dans laquelle on admet de la vapeur. L'évacuation, qui se fait au moyen d'une trompe à l'eau, est réglée en introduisant

---

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890. p. 291 et 321.

de l'air sec. D'abord on ne dépasse pas 250 millimètres pour empêcher le liquide de bouillir; plus tard la pression est diminuée jusqu'à 35—45 m.m. Les exemples suivants font voir qu'on obtient de cette manière des résultats très-concordants :

Numéro du moût.	Densité d. $^{15}/_{15}$.	Moût employé. gr.	Extrait. gr.	Extrait en centièmes du moût.	Moyenne.
27	1.04513	4.1338	0.4490	10.862	10.86
"	"	2.1065	0.2287	10.857	
37	1.02254	4.0654	0.2245	5.522	5.53
"	"	8.0916	0.4482	5.539	
5	1.08475	1.0875	0.2140	19.678	19.69
"	"	2.1223	0.4180	19.700	
9	1.07318	2.0817	0.3565	17.125	17.13
"	"	2,0990	0.3598	17.142	
12	1.06624	3.1620	0.4938	15.617	15.62
"	"	2.1313	0.3331	15.629	

La quantité d'extrait anhydre d'un moût est de beaucoup inférieure à celle qu'on trouve d'après la méthode usitée au moyen du tableau de M.M. Schulze et Ostermann. Les chiffres élevés de ce dernier tableau ne s'expliquent pas, comme on l'a supposé, par l'eau de cristallisation de la maltose. Par exemple un moût d'une densité d. $^{15}/_{15} = 1.05659$ contient, d'après Schulze, 14.26 % d'extrait, tandis que le dosage direct n'a donné que 13.46 %. Dans 100 gr. de moût on a trouvé 8.25 gr. de maltose, n'exigeant que 0.434 gr. d'eau de cristallisation. Comme la différence est de 0.800 gr., il y avait 0.366 gr. d'eau de surplus dans l'extrait, séché d'après Schulze.

Il est donc indispensable de déterminer toujours l'extrait à l'état anhydre. Pour les recherches industrielles M. E. a dressé un tableau indiquant l'extrait anhydre des moûts d'une densité jusqu'à 1.0992 et dont l'exactitude fut contrôlée par un grand nombre d'essais, faits avec du moût de

composition et d'origine différente, aussi bien qu'avec de la bière qu'on avait dépouillée de son alcool.

2. Dosage de la maltose.

Les méthodes dont on se sert généralement reposent sur la supposition que la réduction de la liqueur de Féhling est due seulement à la maltose, contenue dans le moût ou dans la bière. Une étude des résultats obtenus dans la brasserie avec des moûts, analysés de cette manière, a convaincu l'auteur, que le dosage par la liqueur cuivrique n'a que peu de valeur pour reconnaître la composition du moût, de sorte qu'il fallait rechercher une autre méthode qui permit de doser la maltose réelle. M. Elion se sert d'une culture pure de saccharomyces cerevisiae, qu'il ensemence en quantité minime dans le liquide stérilisé en prenant les précautions nécessaires pour que nul autre organisme ne puisse se développer. Le liquide fermenté réduit toujours fortement la liqueur de Féhling, néanmoins il s'ensuit des expériences de l'auteur, qu'il ne retient plus de maltose, qui est complètement éliminée par l'action de la levure. On opère sur une quantité pesée du liquide; après que la fermentation ait eu lieu la levure formée est séparée par filtration, puis le liquide est en partie évaporé pour chasser l'alcool et porté ensuite à son poids primitif en ajoutant de l'eau distillée. Dans ce liquide, ainsi que dans le moût ou la bière primitive, on recherche: l'extrait d'après la méthode de l'auteur, la maltose apparente avec la liqueur de Féhling et la dextrose formée par l'inversion avec de l'acide chlorhydrique en dosant avec la liqueur cuivrique.

En comparant la diminution des valeurs correspondantes l'auteur a pu constater que le sucre fermentescible se compose essentiellement de maltose et qu'il n'y a pas lieu de tenir compte d'autres sucres dont la présence, en petite quantité, n'est pourtant pas exclue.

Voici quelques résultats:

Numéro.	Extrait primitif du moût.	Durée de la fermentation.	Maltose en centièmes du moût d'après:		
			la diminution de l'extrait.	la diminution de la réductions	la diminution de la glucose.
I A	13.33	21 jours	7.78	7.71	7.51
I B	"	36 "	7.75	7.70	7.56
II	10.46	18 "	6.77	6.62	6.46
III	13.46	17 "	8.25	8.23	8.15
IV A	13.88	23 "	8.20	7.97	8.00
IV B	"	26 "	8.21	7.95	7.93
IV C	"	360 "	8.36	8.02	—
V	13.93	35 "	9.18	9.49	8.90

La diminution un peu plus forte de l'extrait en IV C. s'explique par la vie aérobie de la levure pendant un an à peu près, à une température de 25° C.

L'auteur a appliqué la même méthode à la recherche des produits qu'on obtient par l'action de la diastase sur la fécule.

En faisant fermenter de la même manière le sucre de candis pur M. E. a pu constater qu'une quantité de matière nutritive inférieure à 0.6 gr. suffit pour faire fermenter 100 gr. de sucre en ajoutant une trace de levure, de sorte que dans les analyses du moût on peut négliger la petite quantité de matière nutritive, fixée dans la levure formée.

En discutant la valeur des trois méthodes, indiquées plus haut pour la recherche de la maltose réelle, l'auteur fait remarquer que la méthode de doser la quantité d'extrait anhydre que la fermentation fait disparaître, doit être regardée comme la plus exacte.

Dans le tableau suivant les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à ceux de l'ancienne méthode pour faire voir que la maltose réelle dans le moût est beaucoup plus faible qu'on ne le croyait jusqu'ici d'après la réduction de la liqueur de Féhling.

Numéro.	Maltose réelle en centièmes d'extrait.		Maltose apparente en centièmes d'extrait d'après la réduction de la liqueur de FÉHLING.	Maltose réelle en centièmes de maltose apparente.	
	D'après la diminution de l'extrait.	D'après la diminution de la réduction.		D'après la diminution de l'extrait.	D'après la diminution de la réduction.
I A	58.4	57.8	67.2	86.9	86.0
I B	58.1	57.8	67.2	86.5	86.0
II	64.7	63.3	70.2	92.2	90.2
III	61.3	61.1	70.1	87.4	87.2
IV A	59.1	57.4	66.7	88.6	86.0
IV B	59.2	57.3	66.7	88.8	85.9
V	65.9	68.1	76.4	86.3	89.1

Dans la bière l'écart est encore beaucoup plus grand; dans deux échantillons de composition différente on a trouvé sur 100 gr. de bière:

I. Extrait 6.05 gr.; maltose réelle 0.56 gr.; maltose apparente d'après la réduction de la liqueur de FÉHLING 1.613 gr.

II. Extrait 7.039 gr.; maltose réelle 1.42 gr.; maltose apparente d'après la réduction de la liqueur dc FÉHLING 2.538 gr.

La réduction de l'extrait infermentescible peut servir comme point de départ pour la recherche des corps qu'on peut ranger, d'après leur composition chimique, entre la maltose et les dextrines dépourvues de pouvoir réducteur.

L'auteur a ajouté des renseignements sur le dosage du protoxyde de cuivre et l'inversion par l'acide chlorhydrique et fait ressortir la valeur de la nouvelle méthode pour juger des bières à un point de vue de conservation, ainsi que pour l'étude des procès, qui jouent un rôle dans la brasserie.

S. H.

Fabrication de la levure pure,

PAR M. H. ELION [1]).

A cause d'une publication de M. FERNBACH dans le Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris T. 4, p. 113—116 sur la fabrication de la levure pure, M. ELION décrit l'appareil dont il se sert pour ce but depuis la fin de 1886, et qui lui permet de produire les quantités notables de levure pure employée par la Société Heineken et cédées en partie par cette Société à nombre de brasseries en Allemagne, en France, etc. Cet appareil, qui se distingue à plusieurs égards de l'appareil de M.M. HANSEN et KÜHLE, est de même construit sur les principes tracés par M. PASTEUR. L'appareil se compose d'un stérilisateur et d'un cylindre à fermentation et permet la production de 10 kilogrammes de levure absolument pure à la fois. Pour les détails nous renvoyons nos lecteurs à la description et aux dessins de la publication dans le Bulletin. C'est la forme actuelle qui a été décrite à cet endroit. On trouve aussi une description moins récente dans le „Zeitschrift für das gesammte Brauwesen" 1888. p. 33—37.

S. H.

---

1) Bulletin d. l. Soc. Chim. de Paris T. V, p. 451.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la Mer du Nord le long des côtes de la Hollande,

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dans les dernières années on a publié bon nombre d'analyses faites sur les eaux de mer des différentes parties du globe. Elles ne s'occupent d'ordinaire que de la quantité et du rapport des sels ou des gaz qui y sont dissous. Quant aux corps solides une égalité de composition très parfaite ressort des eaux de différentes régions, de sorte qu'on peut déduire simplement la quantité des sels dissous du poids spécifique. A cet égard on trouve des tables publiées dans le „Report of the Challenger expedition".

Pour les eaux de la mer du Nord dans ses parties les plus éloignées de la côte on y trouve indiqué le p. s. 1.026 à 15° C., d'où il résulte une quantité totale de sels dissous par litre égale à 35.76 grammes, dont 31.92 NaCl, si l'on calcule tout le chlore et les petites quantités de brome en NaCl.

On savait depuis longtemps que les eaux le long de la côte hollandaise pouvaient présenter des écarts plus ou

moins grands de cette composition, écarts occasionnés par les grandes quantités d'eau douce déversées dans la mer par l'embouchure des fleuves.

Ainsi M. le Prof. G. J. MULDER trouva en 1850 [1]) pour 4 échantillons puisés près de Schéveningue les poids spécifiques suivants (réduits à 15°) 1.0124, 1.0180, 1.0232, 1.0235 (aux mois de Mai et de Juin). Dans les années de 1880—82 une série très étendue d'observations du p. s. furent faites le long de toute la côte néerlandaise par M. M. BERNELOT MOENS et TUTEIN NOLTHENIUS [2]), qui confirment cette diversité pour tous les points de la côte et fixent tant soit peu les limites du p. s. Pour un point situé à 13000 M. dans la direction O. S. O. de Schéveningue ces limites ont été trouvées 1.004—1.024, et pour un point à 12000 M. dans la direction N. N. O. 1.0190—1.0217.

Une connaissance plus précise de ces variations dans la proximité de Schéveningue était nécessaire, lorsque après l'ouverture du „Ververschingskanaal", le 6 Octobre 1888, se présenta la question de savoir si les eaux d'égout de la

---

1) Wet op het zout aan de Scheikunde getoetst, p. 93. Il existe une communication antérieure, dans le Natuur- en Scheikundig Archief de 1833. Quatre analyses du Dr. HOLLEMAN y sont citées de l'eau de mer puisée près de Katwijk; ce chimiste trouva 15.9 à 36.125 gr. de matières fixes dans 1000 p. d'eau. Une autre analyse donna 38.132 gr., lorsque la densité était 1.025 à 14° R (=1.0255 à 15° C). La comparaison avec les analyses récentes fait voir que l'auteur avait laissé 8 % d'eau dans ses résidus, qui ne furent séchés qu'à 100° C. Le minimum et le maximum deviennent donc: 14.63 et 33.23 gr., ce qui correspondrait aux densités: 1.0109—1.0248. L'auteur attribue ce minimum aux eaux douces de la Meuse, et cite le témoignage du prof. N. C. DE FREMERY qu'en 1827 l'eau devant l'écluse aurait été potable pendant 8 jours. Il reste cependant incertain, il me semble, si ce fait et la petite densité de 1,0109 ne doivent pas être plutôt attribués aux eaux déchargées par l'écluse à Katwijk, qu'aux eaux de la Meuse, ce qui serait presque incroyable. Une décision est impossible, faute d'une indication exacte des lieux, où les échantillons avaient été pris.

2) Verslag over de waarnemingen in de Noordzee in de jaren 1880—82, uitgegeven door het Ministerie van Waterstaat, Handel en Nijverheid.

Haye qui s'y déchargent dans la mer, pourraient souiller les eaux affectées aux bains, dont la partie la plus méridionale se trouve située à 2150 M. au Nord de l'embouchure du Canal. Dans ce but M. le Dr. KOPPESCHAAR fit, en 1889, une série de déterminations. Les jours où l'écluse dans le canal était fermée il trouva entre Loosduinen (à 4000 M. au Sud du Canal) et le Kurhaus (à 2400 M. au Nord), comme minimum 17.96 gr. de NaCl par litre et comme maximum 29.64 gr.; ces chiffres correspondent aux poids spécifiques à 15° C: 1.0146 et 1.0241. Les échantillons avaient été puisés à une distance de 50 à 60 M. de la marge d'eau.

Ces recherches furent continuées par une commission [1]), pendant l'été de 1890, sur la partie de la côte, située entre Ter Heyde (à 9600 M. au Sud du Canal) et le Kurhaus, à une distance de la marge variant entre 50 et 1000 M., mais se montant le plus souvent entre 100 et 300 M.

Dans la table suivante on trouve indiqué les minima et les maxima des p. s. observés entre le 11 juillet et le 15 octobre 1890 dans 268 échantillons de la surface.

Lieu.	Distance de la côte.	Date du Minimum.	Minimum.	Maximum.	Date du Maximum.
	M.				
Ter Heyde. . . .	100—1000	15 Juillet	1.0109	1.0236	11 Juillet
Loosduinen . . .	100—350	29 „	1.0170	1.0233	6 Août
Ververschingskanaal	100—350	6 Sept.	1.0103	1.0241	8 Sept.
Kurhaus	± 50	4 „	1.0136	1.0236	11 Juillet

Les valeurs extrêmes sont: 1.0103 et 1.0241. Il se trouve donc quelquefois que 60 % de l'eau de la surface est de l'eau douce. Cette eau douce est presque entièrement originaire du „Nieuwe Waterweg" dont s'écoulent environ 30.000.000 M^3 par journée.

Ordinairement les variations dans la densité des couches

1) Cette commission se composait de M.M. H. E. DE BRUYN, Ingénieur en Chef du Waterstaat et H. BERNELOT MOENS, Capitaine de frégate, ainsi que de l'auteur.

superficielles aux environs de Schéveningue s'accomplissent graduellement. Parfois cependant elles peuvent avoir lieu assez subitement. Je cite les exemples les plus saillants.

Ter Heyde	(1^h)	1.0109	
15 Juillet.	(2^h)	1.0174	
Ververschingskanaal	9^h36	1.0220	Les heures de l'après-midi
6 Sept.	10^h55	1.0103	sont entre parenthèses.
Kurhaus	(4^h30)	1.0138	
4 Sept.	(9^h30)	1.0200.	

Dans ces cas extrêmes on peut observer une ligne de démarcation entre les eaux de mer et les eaux douces qui viennent du sud.

A une profondeur croissante ces variations deviennent moins considérables et moins brusques. En même temps que les échantillons de surface cités, on puisa quelques échantillons à différentes profondeurs. Parmi 20 échantillons d'une profondeur de 1 à 2.5 M., la densité a varié de 1.0131—1.0233.

Parmi 105 échantillons du fond de la mer (la profondeur variant de 2.5 à 5 M.) la densité a varié de 1.0162—1.0239.

Parmi 18 échantillons du fond à profondeur de 7.2—9.4 M. (Ter Heyde) la densité varia de 1.0211—1.0245.

L'écart et l'irrégularité de ces variations ne permettaient donc pas de baser sur la détermination des densités une recherche sur la présence des eaux d'égout de la Haye dans les eaux de mer du terrain des bains.

Pour ce but nous avons recouru à une détermination de l'ammoniaque et des matières organiques dissoutes.

Ammoniaque. Il semble que la recherche de ce corps dans les eaux de mer ait été négligée jusqu'ici. Parmi les analyses faites par l'expédition du „Challenger" je n'ai trouvé que deux déterminations d'ammoniaque [1]), l'une

---

1) Voir „Nature" 12 juin 1890, page 164.

portant sur un échantillon du Nord de l'Atlantique, l'autre sur un échantillon de la mer du Nord près de la côte, et qui contenaient 0.26 et 0.13 milligrammes par litre.

Une partie de nos échantillons cités fut analysée par la méthode colorimétrique de Nessler, après une précipitation par une solution de $NaOH + Na_2CO_3$. Parmi ces échantillons 88 ont été recueillis à des époques où l'écluse du canal était fermée ou bien que ses eaux coulaient dans la direction opposée au lieu où l'on était en train de puiser l'eau. On a trouvé alors les quantités d'ammoniaque suivantes:

Nombre d'échantillons sur le terrain des bains.	Nombre d'échantillons de Terheyde, Loosduinen, Ververschingskanaal.	Milligrammes AzH_3 par litre.
16	46	0
1	1	0.05
11	4	0.1
5	1	0.2
2	0	0.3
0	1	0.4

Dans le plus grand nombre des cas la quantité d'ammoniaque ne surpasse donc pas 0.1 milligramme. Pour cette raison cette matière pouvait éminemment servir à reconnaître la présence des eaux du canal, qui dans l'été de 1890 étaient très riches en ammoniaque. D'ailleurs on peut remarquer que la pureté de l'eau de mer auprès de Schéveningue est moins grande que celle des lieux situés plus au sud, ce qui était aisé à supposer.

Matières organiques. Sur les quantités de ces matières en dissolution dans les eaux de mer je n'ai pu trouver non plus de renseignements. Leurs quantités sont d'ailleurs d'ordinaire fort minimes. La détermination par voie de calcination du résidu de l'eau n'est donc pas praticable à cause de l'incertitude qui résulterait de la décomposition partielle de quelques sels. J'ai appliqué la méthode

de SCHULZE (KUBEL-TIEMANN, Untersuchung des Wassers, 3e Auflage p. 242), qui consiste dans la détermination de la quantité de $KMnO_4$ nécessaire à l'oxydation en solution alcaline, quand on tient le liquide en ébullition pendant 10 minutes. On détermine le surplus de $KMnO_4$ par l'acide oxalique après addition de H_2SO_4 et refroidissement jusqu'à 50° C. Pour que les chlorures ne troublent pas cette deuxième réaction il est nécessaire de diluer l'eau de mer avec son volume égal d'eau pure. De cette manière les 82 analyses suivantes ont été faites:

Nombre d'analyses.	Minima et maxima de $KMnO_4$ par litre.	Moyennes.
Ter Heyde 6	2.0—6.5 mgr.	3.3 mgr.
Loosduinen 14	2.0—5.2 „	3.6 „
Ververschingskanaal 25	2.0—6.0 „	3.9 „
Terrain des bains 37	2.0—7.2 „	4.4 „

Tous ces chiffres se rapportent à de l'eau parfaitement claire. M. KOPPESCHAAR avait trouvé en 1889 dans 12 échantillons entre Loosduinen et le Kurhaus 4.2—4.8 mgr.

Les matières organiques, qui sont indiquées par ces valeurs, se trouvent à peu près en multipliant par 2 les chiffres de $KMnO_4$, comme il résulte d'une comparaison entre les quantités de $KMnO_4$ et les pertes de poids par la calcination de plusieurs échantillons d'eaux des canaux de la Haye et de Leide.

La petitesse de ces chiffres saute encore aux yeux, si l'on les compare aux chiffres de $KMnO_4$ obtenus pour les eaux des conduits de plusieurs villes, qui empruntent ces eaux aux dunes. Ces chiffres se montent à 4—9 mgr. de $KMnO_4$ par litre.

Il y a une relation distincte entre les densités des eaux de mer et les quantités de $KMnO_4$ nécessaires; les hautes valeurs correspondant nettement aux petites densités et in-

versement. Cette relation est d'accord avec la pureté moins grande des eaux du „Nieuwe Waterweg", dont l'analyse en 1890 a fourni les valeurs 5.9—14.4 mgr. de $KMnO_4$.

En outre la moyenne pour Schéveningue semble un peu plus grande que pour les lieux situés au Sud, de même que pour l'ammoniaque.

Une impurité beaucoup plus grande peut être observée accidentellement. Elle se présente sous forme de bandes d'écume le long de la ligne de démarcation qui s'observe parfois entre l'eau salée et les parties de petite densité qui viennent du Sud. Elles ont été observées pendant l'été de 1890: le 15 Juillet et le 23 Septembre auprès de Ter Heyde, le 5 Août auprès du Canal de Schéveningue et le 6 Septembre entre le Canal et le Kurhaus. Ces bandes d'écume se déposent tôt ou tard sur la rive et y déposent leurs sédiments noirs qui sont en quantité fort notable. Voici l'analyse de trois échantillons.

	Densité.	H_2S mgr.	AzH_3 mgr.	$KMnO_4$ mgr.	Sédiments mgr.	
					Poids total.	Perte par calcination.
6 Sept.	1.0137	0,34	8.0	146.0	2540	1140
23 „	1.0195	0,2	0.5	18.0	300	218
„	1.0195	0	0.1	8.5	24	18

Les parties non combustibles du sédiment étaient de nature argileuse. La partie organique renfermait des organismes de réduction, prouvé par la formation de grandes quantités de H_2S, si le sédiment avait été laissé en contact avec l'eau de mer pendant quelques jours en flacon clos. Ce n'est pas le cas avec le sédiment ordinaire des eaux de mer.

Sédiments. L'eau de mer auprès de la côte hollandaise n'est jamais parfaitement claire, quoique la quantité des

matières en suspension puisse varier dans des limites étendues. Parmi le grand nombre d'analyses de sédiments faites pendant l'été de 1890 on compte 139 d'échantillons d'eau qui n'étaient pas souillés par les eaux du Canal. La table suivante les contient, groupées par dizaines de milligrammes (les poids se rapportent au sédiment, séché à 100°).

Sédiment par litre en mgr.	4-10	11-20	21-30	31-40	41-50	51-60	61-70	71-80
Nombre de fois trouvé.	25	47	16	11	4	7	3	5
Perte par calcination en moyenne.	60°/o	48°/o	33°/o	28°/o	24°/o	24°/o	21°/o	18°/o

Sédiment par litre en mgr.	81-90	91-100	101-120	121-130	131-140	171-180	245
Nombre de fois trouvé.	5	2	4	5	2	2	1
Perte par calcination en moyenne.	21°/o	20°/o	20°/o	18°/o	19°/o	20°/o	20°/o

Les quantités au dessous de 10 mgr. sont à peine perceptibles. Si le sédiment se monte à 20 ou 30 mgr., l'eau est déjà nettement trouble; et à mesure que cette quantité augmente davantage, la teinte devient de plus en plus grisâtre, et le temps, nécessaire à la clarification, plus grand. Après une ou deux heures de repos cependant les particules, même les plus ténues, se sont déposées et l'eau surnageant est parfaitement limpide.

Dans la plupart des cas la quantité du sédiment reste au-dessous de 30 mgr. (63 °/o des échantillons dans la table ci-dessus). C'est aussi la moyenne des quantités contenues dans les eaux que le „Nieuwe Waterweg" décharge. Les quantités plus considérables ont été rencontrées sans exception au temps des vents forts, et sont sans doute remuées par les brisants.

Les quantités minimes de sédiment se composent en grande partie de matières organiques. Dès que la quantité surpasse

60 mgr., la perte par calcination devient assez constante. Elle est due aux matières organiques, au CO_2 du carbonate de chaux et en petite partie à de l'eau combinée.

Une analyse pratiquée par M. le Prof. VAN BEMMELEN sur la totalité des résidus rassemblés et séchés á l'air, donna le résultat suivant:

4.25 %		Eau.
± 11.—	„	Matières organiques.
19.6	„	Carbonate de calcium.
8.—	„	Gros sable.
23.—	„	Sable très fin et argile se déposant de l'eau.
33.5	„	Argile propre, restant suspendue pendant 24 heures dans l'eau pure.

Cette composition est conforme à celle des argiles de mer, déposées dans l'IJ, le Zuiderzee et le Dollard, analysées autrefois par le même auteur. Elle présente quelque intérêt, parce qu'auparavant une analyse des dépôts de la mer du Nord n'avait pas été pratiquée.

Les matières organiques sont formées en grande partie de fragments d'animaux et de plantes maritimes, ou bien d'exemplaires vivants surtout des espèces inférieures, dont le nombre de formes est très varié.

Leide, 1 sept. 1891.

Sur l'hydroxylamine libre. (Communication provisoire)

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'hydroxylamine est considérée comme un corps tellement instable qu'on accepte généralement qu'elle ne saurait exister à l'état libre. Ainsi il semble que dans les vingt-cinq années qui se sont écoulées déjà depuis sa découverte [1]) l'on n'ait plus tâché pour ainsi dire d'isoler ce corps intéressant. M. LOSSEN lui-même qui a découvert cette base en forme de sels en parle ainsi [2]): „Je n'ai préparé ni l'hydroxylamine ni l'hydrate d'hydroxylammonium: je ne saurais dire qu'on puisse trouver la voie qui mènera à leur préparation." Et plus loin [3]) après avoir fait remarquer qu'on peut s'en préparer aisément des solutions aqueuses ou dans l'alcool dilué: „Si l'on ajoute à un sel quelconque d'hydroxylamine un „excès d'une lessive de potasse on de soude assez concentrée „l'hydroxylamine naissante se décompose. J'ai tâché d'obtenir „la base exempte d'eau dans une expérience dans laquelle „j'ai décomposé la solution très-concentrée du chlorhydrate „par de la magnésie, afin que le chlorure de magnesium „fixât l'eau; à la température ordinaire aucune réaction ne

---

1) W. LOSSEN, Z. f. Chem. N. F. I. 151.
Ann. d. Chem. Supp. **6**, 220, T. **160**, 242.
2) l. c. Supp. **6**, p. 226.
3) „ „ „ „ 234.

„se manifestait, à l'échauffement cependant un dégagement „abondant de gaz et d'ammoniaque se produisait."..... „En distillant la solution aqueuse une partie de la base „passe intacte, l'autre partie se décompose en faisant naître „de l'ammoniaque." Et enfin [1]: „De l'hydroxylamine non „décomposée ne distille pas d'une solution additionnée d'un „excès de potasse."

D'après ce que je sais aucun chimiste après M. Lossen n'a plus tâché d'isoler l'hydroxylamine libre [2]. On considérait cette substance généralement comme un corps non existant à l'état isolé, de même que p. e. l'acide hypoazoteux de M. Divers. Récemment cependant M. Victor Meijer [3] appelle l'attention sur le fait que l'hydroxylamine n'est pas du tout aussi instable qu'on l'a admis jusqu'ici, car en faisant bouillir une solution concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine avec une forte lessive de potasse il a observé qu'après 6 minutes de chauffage la base n'était pas encore détruite totalement.

Il est superflu de rappeler ici le rôle important que joue l'hydroxylamine dans la chimie organique. Cependant ce n'est pas pour cela, mais en premier lieu à cause des propriétés remarquables qu'on avait le droit d'espérer [outre les propriétés déjà connues du groupe amido e. a. celles dues à la présence du groupe hydroxyle], qu'un effort nouveau à isoler l'hydroxylamine était justifié à tout égard. Dans ce qui va suivre on verra qu'en effet et même d'une façon assez facile j'ai réussi à isoler l'hydroxylamine libre.

Les expériences de M. Lossen ont été toutes faites en présence d'eau, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique diluée. Eh bien il n'était pas impossible que cette présence de l'eau fût la cause de l'instabilité de l'hydroxylamine ou du moins la favorisât. Or j'avais observé que le

---

1) l. c. p. 237.

2) Voir la note pag. 105 de ce mémoire.

3) Ann. d. Chem. **264**, 126.

chlorhydrate d'hydroxylamine est de beaucoup plus soluble dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique absolu [1]). Par conséquent, vu cette grande solubilité, je résolus d'essayer l'isolement de l'hydroxylamine en faisant emploi de l'alcool méthylique absolu comme dissolvant.

Supposant au début de mes expériences que l'hydroxylamine libre, si cette substance pouvait exister, serait un gaz ou du moins un corps très-volatil, j'ai commencé par additionner dans un petit ballon à fractionner, à une solution de 6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine sec et pur dans 50 c. c. m. d'alcool méthylique absolu la quantité équivalente de méthylate de sodium [16 c. c. m. d'une solution

---

1) Pendant plus de trois ans je me suis occupé de temps à temps et à des intervalles irréguliers à faire des déterminations des solubilités comparatives dans les alcools méthylique et éthylique. Ce sont surtout des sels qui jusqu'ici ont été étudiés sous ce point de vue. Dans ces derniers mois M. Timofeiew a publié dans les Comptes Rendus (112, p. 1137, 1223) quelques déterminations de solubilité dans les trois premiers alcools de la série grasse, dont quelques-unes se rapportent à des substances étudiées aussi par moi. Il en est ainsi pour le bichlorure de mercure, la naphtaline et l'urée. Nos résultats sont suffisamment concordants excepté pour la solubilité de l'urée dans l'alcool éthylique absolu. M. T. a trouvé qu'à une température de 20°, 24,5 mol. d'alcool éthylique absolu dissolvent 1 mol. d'urée; j'ai trouvé le nombre 25,8. Après la publication de M. T. j'ai répété ma détermination et trouvé à peu près le même nombre (25, 7). Je communiquerai bientôt les résultats obtenus jusqu'ici. Je ne me suis pas occupé en même temps de l'étude de la chaleur de dissolution comme le fait à présent M. Timofeiew.

Ce sont ces déterminations de solubilité comparatives qui m'ont conduit aux expériences sur l'hydroxylamine libre. Pour le chlorhydrate d'hydroxylamine j'ai trouvé le résultat suivant:

100 p. d'alc. éthyl. absolu dissolvent 4.43 p. de $AzH_3OH.HCl$ à 19°.75
" " " méthyl. " " 16.4 " " " " "

Le résultat général de ces déterminations de solubilité dans les deux alcools est, du moins pour les sels, celui-ci: la solubilité dans l'alcool méthylique est plus grande que celle dans l'alcool éthylique; les différences sont souvent très-notables. Dans plusieurs cas l'on pourra sans aucun doute faire emploi avantageusement de cette différence, p. e. dans les expériences de MM. van Deventer et Reicher sur la chaleur de formation de quelques sels en solution éthylalcoolique. (Z. f. physik. Ch. V, 177).

qui contenait 0.1265 gr. de sodium par c. c. m. [1])]. Un précipité de chlorure de sodium se formait sous dégagement de chaleur. D'abord j'abandonnais le ballon à lui-même pendant trois jours; après ce laps de temps aucune trace d'ammoniaque n'avait pris naissance au sein du liquide qui devait contenir l'hydroxylamine. Sans l'avoir filtrée, je distillais la solution et je recueillis quatres portions d'environ 10, 10, 35 et 10 c. c. m. Ayant établi d'abord que l'hydroxylamine pouvait être dosée par titration en faisant emploi du méthylorangé comme indicateur; puis, par la réaction avec la liqueur de Féhling, que chaque portion contenait de l'hydroxylamine, j'en ai dosé la quantité:

I (± 10)	par	c. c. m	2.05	c. c. m.	d'un	acide	chlorhydrique	$^1/_{10}$	n.
II (± 10)	„	„	2.55	„	„	„	„	„	„
III (± 35)	„	„	4.3	„	„	„	„	„	„
IV (± 10)	„	„	8.	„	„	„	„	„	„

La portion I fût versée dans un petit cristallisoir et exposée à l'air pendant quatre heures environ; une partie de l'alcool s'était évaporée, cependant le titre s'était élevé de 2.05 à 2.35.

Le résultat obtenu n'était pas celui qu'on avait espéré. Il était évident que tout au plus la troisième partie de

---

1) Le sodium se dissout beaucoup plus dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique absolu, ou plutôt l'éthylate de sodium est moins soluble dans l'alcool éthylique que le méthylate de sodium dans l'alcool méthylique. Aussi le méthylate, exposé à l'air, ne se colore pas en brun, du moins si l'on a évité dans sa préparation le contact avec des corps organiques, comme les bouchons. Une solution trés-concentrée, exposée pendant six mois au contact de l'air sec, privé d'acide carbonique, était restée limpide et incolore; elle était devenue un peu plus épaisse par perte d'alcool méthylique. Le titre d'une autre solution qui contenait par c. c. m 0,1265 gr. de sodium n'avait pas changé sensiblement après six mois environ. Une telle solution concentrée de sodium dans l'alcool méthylique peut remplacer sans doute le sodium métallique dans un grand nombre de cas où l'on fait emploi de ce métal en chimie organique, et où la présence de l'alcool ne gêne pas ou est nécessaire même. Dans ces cas elle rend l'emploi de la presse à sodium superflu.

FEESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

l'hydroxylamine avait passé avec l'alcool distillé (0.85 gr. au lieu de 2.85 gr.). Ce fait joint à cette autre observation, qu'une solution dans l'alcool méthylique exposée à l'air augmentait sa concentration, confirmait en quelque sorte l'hypothèse, que l'hydroxylamine n'était pas un gaz mais un liquide volatil.

Dans le but de tâcher d'obtenir une quantité plus grande d'une solution plus concentrée, j'ai pris dans l'expérience suivante des quantités plus petites d'alcool méthylique. 50 gr. de chlorhydrate, mis dans un ballon à distiller pourvu d'un thermomètre, furent mouillés par 50 c. c. m. d'alcool méthylique. La quantité calculée d'une solution de sodium [150 c. c. m. d'une solution contenant 0,1105 gr. de Na par c. c. m.] fut ajoutée d'un seul coup. En chauffant doucement au bain-marie la réaction eut lieu, de sorte que l'alcool entrait en ébullition et commençait à passer à 66°. D'abord on recueillit une petite quantité, puis une portion plus grande, le thermomètre montant de 66° à 72°, puis une troisième portion jusqu'à 74°, enfin une quatrième. Presque tout l'alcool méthylique avait passé maintenant; cependant parce que de temps en temps, quoique très lentement, des gouttes distillaient encore et que la masse cristalline dans le ballon fût encore très-humide, l'échauffement dans le bain-marie, bouillant bientôt, fut poussé plus haut encore. Après quelque temps cependant le ballon fit violemment explosion avec production d'une grande flamme jaune.

Le titrage des quatre portions recueillies donnait le résultat suivant:

I	par	c.c.m.	1.4	c. c. m.	d'un	acide	$^1/_{10}$ n.	
II	„	„	2.9	„	„	„	„	
III	„	„	4.4	„	„	„	„	
IV	„	„	6.1	„	„	„	„	[1].

1) Toutes ces portions comme celles de la première expérience étaient exemptes d'ammoniaque.

Comme 1 c. c. m. de la solution présente dans le ballon avant la distillation devait correspondre à 70 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ normal, il est évident que la majeure partie de l'hydroxylamine était restée dans le ballon au moment de l'explosion.

Les résultats obtenus jusqu'ici faisaient paraître à peu près comme certain, que l'hydroxylamine libre serait un liquide. Eh bien si l'on voudrait se former à priori une opinion sur l'état d'aggrégation et le dégré de volatilité de ce corps on parviendrait à la même supposition. Car si dans une substance quelconque un des groupes amido ou hydroxyle prend la place d'un atome d'hydrogène, le point d'ébullition monte et s'élève parfois considérablement. De plus, vu les points de congélation et d'ébullition de l'eau, la grande probabilité devrait être admise à priori, qu'une substance dérivée de l'eau par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe amido soit un corps solide à la température ordinaire. Eh bien, l'on verra dans ce qui va suivre que cette dernière hypothèse est juste [1]).

En continuant les expériences j'ai pris soin de dissoudre tout le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique avant d'ajouter le méthylate de sodium, afin que le chlorure de sodium formé n'enveloppât pas le chlorhydrate non dissous: puis que le chlorure de sodium fut éloigné par filtration. Inutile d'ajouter que quelques précautions ont été prises vu les propriétés explosives de l'hydroxylamine libre.

Ayant établi encore par quelques expériences, dont il n'est pas nécessaire de donner les détails, qu'en distillant sous pression réduite, l'alcool méthylique entraîne une quan-

---

1) Ces expériences finies j'ai vu que, plusieurs années avant, M. BERTHELOT, lors d'une expérience sur l'action du gaz ammoniaque sec sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, a émis déjà l'opinion que l'hydroxylamine libre était un liquide [C. R. 83, p. 473. — Sur la force des matières explosives 2e Ed. T. I. p. 373.].

Ce savant dit (l. c. p. 374): „Il résulte de ces faits que l'oxyammoniaque est stable seulement en présence des acides ...."

tité moindre d'hydroxylamine que si l'on distille à la pression de l'atmosphère, et que de cette façon l'on peut obtenir aisément une solution contenant par c. c. m. plus de 0.5 gr. d'hydroxylamine, j'ai atteint mon but à peu de choses près et provisoirement par les expériences suivantes.

Cent grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine ont été dissous dans 0.6 L. d'alcool méthylique absolu en chauffant légèrement. A la solution encore tiède fut additionnée en remuant la quantité calculée d'une solution concentrée et titrée de méthylate de sodium. Il faut prendre soin cependant que le chlorhydrate soit un peu en excès, ce dont on se convainc aisément en faisant évaporer à flamme nue quelques gouttes de la solution et en établissant que le résidu ne présente plus de réaction alcaline. Au cas contraire il faut ajouter encore un peu de sel. On laissa se déposer ensuite le chlorure de sodium précipité, on décanta la solution, puis on filtra le résidu par un filtre plié sec et on lava à quelques reprises. Sous une pression de 160 à 200 m. m. l'alcool méthylique fut distillé; une petite quantité d'hydroxylamine passa encore avec les vapeurs de l'alcool [1]); en même temps les sels restés dissous se déposèrent. La majeure partie de l'alcool méthylique étant distillée, on faisait refroidir le résidu. Dans le but de précipiter les sels encore dissous on ajouta de l'éther sec. Cependant deux couches prenaient naissance [2]); la couche inférieure consistait en hydroxylamine libre (53.5 %) mêlée à un peu d'alcool méthylique, un peu d'eau et sentant l'éther, elle tenait des sels en solution [3]); la couche supérieure était de

---

1) Pour chaque portion recueillie de 100 c. c. m. environ j'avais trouvé respectivement par 5 c. c. m.: 8, 8.8, 9.2, 10, 10.6, 12 et 14.6 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ n.

2) Dans une expérience antérieure où la distillation de l'alcool n'avait pas été poussée si loin, le liquide ne s'était pas séparé en deux couches après l'addition de l'éther. Seul les sels en solution s'étaient déposés en majeure partie.

3) Par c. c. m. cette solution contenait 0.66 gr. d'hydroxylamine.

l'éther avec un peu d'alcool et contenait 5.5 % d'hydroxylamine.

Une partie de la couche inférieure (25 c. c. m. environ) fut distillée alors sous une pression de 165 m. m. La petite portion qui passait d'abord avait une faible odeur ammoniacale, elle contenait de l'hydroxylamine (1 c. c. m. = 8.6 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ n.). Tandis que la température s'élevait régulièrement jusqu'à 86° (le point d'ébullition de l'eau à une pression de 165 m. m. est de 62°) quelques c. c. m. furent recueillis encore qui contenaient 0.317 gr. d'hydroxylamine libre par c. c. m. (= 96.0 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ n.). Arrivé à ce point je fus forcé à regret d'arrêter provisoirement l'expérience, parce que la pression de l'eau dans le conduit d'eau de mon laboratoire est tellement basse qu'il était impossible d'atteindre une pression inférieure à 165 m. m. et que, vu le fait que l'hydroxylamine chauffée à 100° avait fait explosion, il ne parut pas à propos de dépasser pour le moment la température déjà atteinte. Le résidu dans le ballon consistait en un liquide inodore un peu épais qui d'après l'analyse contenait 70 % d'hydroxylamine libre, 8 % d'eau et 22 % de sels en solution (9.9 % NaCl et 12.1 % $AzH_2OH.HCl$). Donc l'on pourait considérer ce liquide comme une solution de ces deux sels [1]) dans l'hydroxylamine très-peu diluée.

Par la circonstance que je viens de mentionner et par d'autres encore j'étais forcé d'arrêter les expériences pendant plus de six semaines, jusqu'à ce que l'occasion se présentât de les pousser plus loin ailleurs. Pendant ce laps de temps cependant la solution concentrée de 70 %, tout aussi bien que d'autres solutions provenant d'expériences antérieures, avaient pris une forte odeur ammoniacale. Secouées elles moussaient; donc toutes s'étaient décomposées spontanément. Le titre de la solution de 53.5 % s'était abaissé jusqu'à

---

1) Ou plutôt de $(AzH_3.OH)^2HCl$. (Voir LOSSEN, Ann. d. Chem. 160).

48 % (l'ammoniaque mise en ligne de compte comme de l'hydroxylamine). Cependant comme il avait été démontré que l'ammoniaque pouvait être éloigné aisément avec les premières parties de la distillation, j'ai mêlé toutes les solutions que je possédais encore ensemble, puis j'ai fractionné à l'aide d'un récipient de Lothar Meyer à une pression de 60 m. m. L'ammoniaque ayant été chassée, deux portions furent recueillies contenant de l'alcool méthylique et sentant un peu l'ammoniaque; ensuite l'on obtint une partie qui contenait 32 % d'hydroxylamine, enfin la dernière portion (25 c. c. m. environ) en contenait 80 %, tandis qu'un mélange des deux sels restait dans le ballon. Cette dernière portion fut séparée par fractionnement en trois parties. Je pouvais observer nettement que chaque goutte, comme une substance plus lourde, tombait jusqu'au fond dans le liquide déjà passé. Le point d'ébullition qui au commencement était de 52° environ, allait toujours en s'élevant. La première portion contenait 27.2 %, la seconde 60 % d'hydroxylamine. Enfin la dernière se solidifiait, en forme de longues aiguilles, dans le réfrigérant et dans le récipient, refroidis par de l'eau glacée; la dernière partie de cette portion, qui bouchait le réfrigérant, passait à 70° à une pression d'environ 60 m. m, (l'eau bout à cette même pression à 42°). Ce corps solide constitue de l'hydroxylamine libre.

Toute la dernière portion, jointe à la masse cristalline solidifiée dans le réfrigérant, refroidie à 0°, fut exprimée à deux reprises entre du papier buvard refroidi au préalable. De cette façon j'obtins une masse cristalline dure, dans laquelle l'on pouvait distinguer aisément des aiguilles. La titration donnait le résultat suivant:

après la premiere pression:
0.0796 gr. = 23.3 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ n. = 96.6 % AzH_2OH;
après la deuxième pression:
0.0820 gr. = 24.7 c. c. m. d'un acide $^1/_{10}$ n. = 99.4 %. „ .

L'hydroxylamine solide (de 99.4 %), dont j'avais obtenu

4 gr. environ, est très-hygroscopique et se liquéfie à l'air en peu de temps. J'avais effectué déjà quelques opérations avant que j'eusse observé que cette hygroscopicité était si grande, ainsi que la pesée d'une petite quantité pour l'analyse élémentaire. Voilà pourquoi le résultat de cette analyse est plus bas que celui de la titration, effectuée directement après la pression. Malgré cela elle met hors de doute que la substance est bien réellement de l'hydroxylamine. L'analyse élémentaire a été faite dans un courant d'acide carbonique sec, développé dans un appareil de Norblad. Au bout du tube, en avant de l'appareil à potasse caustique qui servait à recueillir l'azote, on plaça un tube pesé à chlorure de calcium. Voici le résultat de l'analyse:

0.1708 gr. ont donné 0,1626 gr. H_2O et 57,4 c. c. m. d'Az à 756 m.m. et 23°.

	Trouvé.	Calculé pour Az H_3O pure.
Az	37.— °/₀	42.4 °/₀
H	10.6 „	9.— „

Le point de fusion du produit solide fut déterminé aussi quelques heures après sa préparation [1]). Je l'ai fait en plaçant le thermomètre dans les cristaux fondants (± 3 gr.); celui-ci restait constant pendant plusieurs minutes à 27°.5. Le point de fusion de l'hydroxylamine pure sera donc plus élevé encore.

Une propriété remarquable de l'hydroxylamine liquide est celle de dissoudre des sels. Le chlorure de sodium du moins est dissous aisément; en faisant évaporer le dissolvant à l'air le sel se dépose en forme de cristaux cubiques ordinaires. De la poudre de salpètre semée sur de l'hydroxylamine solide la fait liquéfier. Ces propriétés sont celles de

---

1) Inutile de dire que j'avais mis toute l'hydroxylamine dans un petit flacon. Cependant après coup je constatais que le bouchon de verre fermait mal; la substance dont j'ai déterminé le point de fusion peut donc avoir attiré encore un peu d'humidité.

l'eau et de la glace, propriétés qu'il faut rapprocher de la formule de constitution de hydroxylamine, notamment de la présence du groupe hydroxyle. Le sodium lui-aussi attaque violemment la substance solide (de 99.4 $^{b}/_{0}$) [1]).

L'hydroxylamine libre est inodore, plus lourde que l'eau. Chauffée rapidement sur une lame de platine elle se décompose violemment avec production d'une grande flamme jaune-claire. Elle ne se dissout guère ou très-peu dans le chloroforme, la benzine, l'éther, l'éther acétique ou le sulfure de carbone. Avec ce dernier dissolvant elle se colore d'abord en jaune, puis elle fait naître au bout de quelques jours un dépôt blanc; une dizaine de jours plus tard de petits cristaux de soufre s'étaient formés. Exposée à l'air l'hydroxylamine solide se liquéfie rapidement en attirant l'humidité; quelques centigrammes après liquéfaction s'étaient évaporées en quelques heures. Les vapeurs attaquent un peu les bouchons de liège. Quelques gouttes d'hydroxylamine liquide, portées sur du papier buvard, donnent lieu spontanément à un développement de chaleur assez considérable; il en était ainsi des disques de papier qui avaient servi à exprimer les cristaux d'hydroxylamine. Ce phénomène est dû probablement à une réaction entre la cellulose et l'hydroxylamine.

Il me semble que l'hydroxylamine pure est suffisamment stable; cependant l'observation que quelques solutions concentrées dégagaient spontanément de l'ammoniaque, tandis que d'autres conservaient leur titre pendant plusieurs semaines sans avoir pris une odeur ammoniacale, montre avec assez de certitude que l'alcalinité du verre exerce une influence nuisible. Du reste l'instabilité de l'hydroxylamine par rapport aux alcalis est bien connue. Il est donc nécessaire de bien purifier d'avance tous les appareils en verre; peut-être ceux en platine vaudraient mieux encore.

---

1) La question se pose e. a. si l'hydroxylamine peut prendre la place de l'eau de cristallisation, puis, vu la théorie de la dissociation électrolytique, comment se comporteront les solutions des sels dans ce corps par rapport au courant électrique.

Je venais de remarquer que des solutions aqueuses, concentrées d'hydroxylamine (exemptes de sels) sont stables; c'est ainsi que la deuxième portion de la dernière distillation a parfaitement conservé son titre de 60 °/₀ pendant plusieurs semaines. Le poids spécifique de cette solution est de 1.15 à 20°. La consistance des solutions aqueuses est plus grande que celle de l'eau. L'hydroxylamine fondue est un liquide un peu épais.

J'ai fait encore quelques expériences avec la solution de 60 °/₀. 0.538 gr. exposés à l'air dans un petit cristallisoir pesaient 0.322 gr. après 21 heures. Le titre s'était abaissé jusqu'à 33.6 °/₀. Donc la quantité d'eau était restée constante, ce qui prouve que l'hydroxylamine retient l'eau. Une faible quantité d'acide carbonique avait été fixée; il ne s'était pas formé de l'ammoniaque.

Agitée avec quelques gouttes d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique la solution de 60 °/₀ se prend après quelques heures en une masse blanche cristalline. Le brome et l'iode l'attaquent avec une violence extraordinaire. L'iode en forme de petits morceaux est dissous momentanément avec dégagement d'un gaz et d'une quantité considérable de chaleur. La solution reste incolore et limpide. Le brome agît plus violemment encore que l'iode en faisant naître un gaz et de l'acide bromhydrique [1]).

A une température élevée la solution aqueuse diluée de l'hydroxylamine (exempte de sels) est encore assez stable. Dans un petit ballon muni d'un refrigérant à air taillé à l'éméri j'ai fait bouillir lentement une solution contenant 5.8 °/₀

---

1) M. W. Meijeringh (Berl. Ber. 10, 1940) a prouvé qu'en solution aqueuse l'hydroxylamine est transformée par l'iode en acide iodhydrique et protoxyde d'azote, d'après l'équation:

$$4\,J + 2\,Az\,H_3\,O = Az_2\,O + 4\,H\,J + H_2\,O.$$

Ce chimiste s'est servi de cette réaction pour doser l'hydroxylamine iodométriquement.

Il faut appeler l'attention sur la différence entre l'ammoniaque et l'hydroxylamine pas rapport à l'iode.

d'hydroxylamine. Après trois heures de chauffage le titre s'était abaissé à 5.5 % [1]).

Je n'aurais pas encore communiqué ces observations à cause de leur nature provisoire et par conséquent très-incomplète, si M. VICTOR MEYER n'avait pas publié récemment la note sur la stabilité de l'hydroxylamine, note à laquelle j'ai fait allusion au commencement de ce mémoire. Je me suis mis déjà à préparer la reprise et l'extension des expériences que je viens de décrire; en premier lieu la préparation d'une quantité plus grande d'hydroxylamine pure [2]). Cependant il prendra quelque temps avant que l'étude plus précise de l'hydroxylamine soit portée jusqu'à un certain point. Car d'une part cet intéressant corps donne matière à plusieurs questions, d'autre part le temps dont je puis disposer est restreint.

Les expériences décrites ci-dessus ont été faites entre la fin de Mars et la fin de Juillet.

Amsterdam, Juillet 1891.

Laboratoire de la Marine néerlandaise.

---

1) J'ai tâché en vain de faire réagir le protoxyde d'azote avec l'hydroxylamine en solution méthylalcoolique concentrée en présence de méthylate de sodium. Il eut été possible que d'après l'équation:

$$Az_2O + H_2AzOH = Az_3OH + H_2O$$

l'oxyacide de l'acide azothydrique de M. CURTIUS eût pris naissance.

2) M. FRANCHIMONT de Leide a eu l'obligeance de mettre à ma disposition des quantités plus grandes des substances qui servent de point de départ.

P.S. La note précédente a été présentée à la rédaction le 1 Août; à cause des vacances la publication en a été retardée. L'occasion s'est présentée depuis à reprendre l'étude de l'hydroxylamine; pure elle fond à 33°.

Octobre 1891.

EXTRAITS.

Le dosage de la maltose, de la dextrose et des dextrines dans le moût et dans la bière,

PAR M. H. ELION [1]).

Depuis que l'auteur a publié de nouvelles méthodes pour le dosage des corps susdits dans le moût et dans la bière [2]), d'autres chimistes ont traité ce sujet; leurs publications engagent M. ELION à détailler plus amplement les résultats de ses recherches et à soumettre l'ouvrage des chimistes en question à une critique minutieuse.

Quoique M. ELION ait prouvé l. c. que la méthode connue de doser la maltose dans le moût et dans la bière au moyen du liquide de FÉHLING est sans valeur, parce que d'autres matières présentes dans ces liquides contribuent de même à la for-

---

1) Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung, 1891, N°. 44, p. 709—711, Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde, T. IX, p. 525—528.

2) Zeitschrift f. angewandte Chemie. 1890, p. 291 et 321. Ce Récueil, Tome X, p. 85—89.

mation du protoxyde de cuivre, l'opinion erronée, que les résultats obtenus au moyen du liquide cuivrique indiquent la maltose réelle contenue dans le moût et dans la bière, n'est pas encore abandonnée.

La méthode proposée par l'auteur repose sur l'emploi d'une culture pure du Saccharomyces cerevisiae et se distingue de la méthode connue de doser le sucre au moyen d'une fermentation sous les rapports suivants:

1°. qu'on ne se sert que de cultures pures;

2°. qu'on ne sème qu'une trace de levure;

3°. qu'on opère avec des liquides stérilisés et à l'abri de l'infection;

4°. qu'on ne calcule pas le sucre de la quantité d'acide carbonique ou d'alcool, formée par la fermentation, mais qu'on recherche la diminution de l'extrait causée par la fermentation ainsi que le décroissement qu'ont subi le pouvoir réducteur et la quantité de dextrose formée par l'acide chlorhydrique. Il est de rigueur cependant que le dosage de l'extrait ne se fasse pas au moyen des tableaux de M. Balling ou de M.M. Schulze et Ostermann, mais suivant la méthode de l'auteur.

Tandisque d'une part il est constaté qu'il se forme dans le malt de la maltose par l'action des ferments sur l'amidon, on a prouvé aussi l'existence d'autres sucres dans le malt, p. e. la saccharose. Par conséquent ces derniers doivent se trouver dans le moût soit dans un état inaltéré ou ayant subi l'inversion.

Dans les moûts examinés par l'auteur et provenant d'un malt normal la réduction de la liqueur cuivrique, causée par le sucre qui après disparut par la fermentation, ainsi que la quantité de dextrose qui se forma par l'action de l'acide chlorhydrique, prouvèrent que le sucre dans le moût doit consister presque exclusivement en maltose, c'est à dire que les autres sucres ne se présentent pas en telles quantités par rapport à la maltose, que pour la pratique il paraît nécessaire d'en tenir compte.

Comme M.M. Bungener et Weibel [1]) et M. Ban [2]) croient avoir constaté dans le moût des quantités fort considérables d'autres sucres à côté de la maltose, p. e. de la glucose ou du sucre inverti, M. Elion fait observer que, d'après sa méthode de recherche, ces sucres auraient non seulement dû se révéler immédiatement, mais qu'elle fournit en même temps le moyen de doser ces sucres approximativement.

M. Elion entrant dans une discussion détaillée des résultats obtenus par M.M. Bungener et Weibel, fait voir que des erreurs considérables dans l'appréciation des composants du moût sont commis par ces auteurs, parce qu'ils se servent du tableau de Balling pour trouver l'extrait du moût; il démontre par maint calcul, qu'il est impossible de rapporter dans un extrait, les contradictions qui se trouvent dans leurs résultats.

Il pose la conclusion: que ces résultats sont assez bizarres, qu'on ne saurait en tirer la conclusion qu'outre la maltose d'autres sucres se trouvent en quantité un peu considérable dans un moût préparé de malt, et que cette question ne peut être résolue que par de plus amples recherches.

Pour ce qui concerne les expériences de M. Ban la base certaine leur fait défaut.

M. Ban a tâché de modifier la méthode proposée par l'auteur en substituant entre autre le saccharomyces apiculatus au saccharomyces cerevisiae, et prétend doser de cette manière la dextrose dans le moût. M. Ban se rapporte aux expériences de M. Hansen, qui aurait constaté que le saccharomyces apiculatus ne peut faire fermenter la maltose. Cependant M. Hansen, qui a expérimenté avec une solution de maltose dans l'eau sans addition de matière nutritive, n'a pas prouvé suffisamment que le saccharomyces apiculatus ne saurait faire fermenter ce sucre dans les circonstances où il se trouve dans le moût, et les résultats que M. Han-

---

1) Allg. Brauer- u. Hopfen-Zeitung, 1891, n°. 5.

2) Wochenschrift für Brauerei, 1890, p. 1069 et ibid. 1891, p. 1.

SEN a obtenus avec cet organisme en présence d'autres sucres avec lesquels une fermentation se manifesta, offrent de grandes anomalies, de sorte qu'une étude approfondie doit précéder, avant qu'on puisse se servir de tels organismes pour l'analyse des moûts.

S. H.

Recherche des antiseptiques dans la bière,

PAR M. H. ELION [1]).

L'auteur donne un exposé de ce qu'on doit entendre par stabilité de la bière en diverses circonstances.

Avec les moyens d'une brasserie moderne on peut assez bien éviter le développement des bactéries dans la bière sans recourir à l'addition des antiseptiques. En ce qui concerne une propagation fâcheuse de la levure dans cette boisson, la chose est plus difficile; quand pour la combattre on a ajouté une antiseptique on peut s'attendre à trouver celle-ci dans la bière dans une quantité suffisante pour produire l'effet voulu. Pour ces cas M. ELION décrit une méthode générale pour la recherche des antiseptiques dans la bière. La méthode évite la difficulté connue de procéder à une recherche spéciale pour chaque antiseptique dont on saurait présumer la présence et a pour but de constater si l'on a ajouté à une bière une antiseptique quelconque ou si la bière en est exempte.

La recherche eut lieu avec une bière qui se distinguait par une stabilité extraordinaire. Du 5 Nov. 1890 jusqu'au 11 Mars 1891 quelques bouteilles de cette bière exposées

---

1) Zeitsch. f. Angew. Chemie. 1891. p. 241—243.

à la température du laboratoire n'avaient subi aucune modification sensible et n'avaient formé qu'un dépôt insignifiant, dans lequel l'examen microscopique ne décela que des organismes appartenant au genre sarcina et quelques bacilles, mais très-rarement une cellule de levure.

Une partie de cette bière fut transportée, avec les précautions nécessaires contre l'infection, dans quelques ballons Pasteur, auparavant stérilisés, qui n'en furent remplis qu'à moitié. Après qu'on eût semé dans quelques-uns une trace d'une culture pure de saccharomyces cerevisiae, on les exposa tous à une température de 25°. Dans aucun des ballons ne se montra de développement de levure, ce qui prouve que la levure ne saurait propager dans la bière. On pouvait réduire ce phénomène à trois causes:

1°. le manque de sucre fermentescible;

2°. une quantité insuffisante d'autres substances nécessaires à la formation de la levure;

3°. l'addition d'antiseptiques.

La possibilité qu'une grande quantité d'alcool arrêtait l'augmentation de la levure fut exclue par l'analyse de la bière, qui donna pour résultat:

densité d $\frac{15}{15} = 1.01454$;

extrait apparent d'après le tableau de l'auteur [1]) 3.57 %;

extrait réel d'après le tableau cité 4.55 %, dosé directement 4.54 %.

Pour décider duquel de ces trois cas énumérés il s'agissait ici, on chargea quelques uns des ballons d'une solution de maltose et d'un liquide nutritif stérilisé et pour plus de sûreté d'nne nouvelle trace de saccharomyces cerevisiae. Malgré l'addition de la maltose et du liquide nutritif on ne put provoquer aucun développement de levure; donc il était prouvé que la grande stabilité de cette bière n'était pas

---

1) Zeitschrift f. angewandte Chemie. 1890. p. 291 et 321; ce Recueil Tome X. p. 85.

obtenue par des moyens naturels, mais qu'on s'était servi d'une antiseptique.

La bière fut agitée à quelques reprises avec un volume égal d'éther, stérilisée ensuite dans des ballons Pasteur et pourvue d'une trace d'une culture pure de saccharomyces cerevisiae. L'antiseptique étant éloignée par le traitement à l'éther, à une température de 25° C. un développement abondant de levure se manifesta.

On pouvait maintenant doser le sucre fermentescible dans la bière selon la méthode de l'auteur (Voir ce Recueil X, p. 85). Celui-ci trouva au moyen de la liqueur cuivrique [1]) 29.87 % de l'extrait comme maltose apparente avant la fermentation artificielle, et 22.27 % après cette fermentation, d'où 9.78 % de maltose réel dans l'extrait ou 0.44 % dans la bière [2]). Cette quantité est assez considérable pour que sans addition de l'antiseptique la bière eût montré une stabilité très-faible. L'auteur croit ne pas devoir faire connaître la nature de cette substance pour ne pas en favoriser l'application.

---

1) En déterminant la diminution de l'extrait de la bière on éprouva quelques difficultés par la présence de l'éther dissout.

2) La maltose réelle en 100 p. d'extrait soit x

$$\frac{100\ (29.87 - x)}{100 - x} = 22.27$$

$$x = 9.78.$$

S. H.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Le dosage volumétrique du cuivre selon la méthode de De Haen,

PAR MM. C. A. LOBRY DE BRUYN ET F. H. VAN LEENT.

S'il s'agit de l'analyse d'un grand nombre d'alliages de cuivre, dans un temps limité, on a besoin, en appliquant l'électrolyse, d'un grand nombre d'appareils à platine et de plusieurs éléments. A défaut de ces appareils on peut réussir aussi bien ou encore plus vite, en se servant d'une bonne méthode volumétrique. Or, parmi les différentes méthodes recommandées pour le dosage volumétrique du cuivre, celle de DE HAEN (séparation d'iode par l'iodure de potasse et son dosage avec une solution d'hyposulfite) est une des plus anciennes [1]). Toutefois les personnes compétentes ne sont pas d'accord sur la valeur de cette méthode. FRESENIUS [2]) la juge assez favorablement, tandis que FR. MOHR [3]) est d'un avis contraire. Il y a quelques années M. WESTMORELAND [4]) a vivement recommandé le dosage du cuivre dans les minéraux selon le procédé de DE HAEN.

Dans ces circonstances il nous semblait utile de comparer

1) Annalen der Chemie 91. 237.
2) Quant Chem. Anal. 6 edit. I, p. 335.
3) Titrirmethode, 6 édit. p. 328.
4) J. Soc. Chem. Ind. 1886. p. 48, par Jahresberichte.

les résultats obtenus dans diverses circonstances et avec différents alliages, en appliquant la méthode DE HAEN, avec ceux qui sont fournis par l'électrolyse et par le dosage du cuivre en forme de sulfure. L'analyse d'un grand nombre d'alliages de métaux, d'une composition très-variable, nous a fourni l'occasion d'étudier cette question.

Nous avons commencé par nous procurer quelques données sur la méthode elle-même, en observant en même temps l'influence, résultant de la présence d'autres métaux. A cette fin nous avons fait plusieurs essais avec du sulfate de cuivre pesé sous forme de poudre. On se sert d'une bouteille d'un demi-litre environ pourvue d'un bouchon de verre; on y verse d'abord une solution concentrée d'iodure de potasse (1 partie d'iodure sur 5 parties d'eau, dont environ 5 centim. cubes), on y ajoute ensuite la solution de cuivre sans qu'elle soit trop diluée et on agite le tout. Au bout de 5 à 10 minutes on laisse couler le long du bouchon à demi ouvert une quantité assez grande (20 à 25 c. c. m.) de la solution titrée d'hyposulfite, on éloigne ensuite le bouchon et on titre jusqu'à ce que presque tout l'iode libre ait disparu; on ajoute alors quelques gouttes d'une solution d'amidon et on titre de nouveau jusqu'à ce que la couleur sale bleu soit devenue jaune crême (par le Cu_2I_2).

	c. c. m. $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$	Cuivre calculé pour cent.
1.0288 gr. $CuSO_4$. 5aq. directement titré après l'addition	41.5	25.5
0.6080 gr. $CuSO_4$. 5aq. titré après 15 minutes	24.3	25.3
0.6018 „ „ „ „ 30 „	24.1	25.4
0.6020 „ „ „ „ 60 „	24.1	25.4
1.0160 „ „ „ „ 90 „	40.8	25.5
2.4956 „ „ donnèrent à l'électrolyse 0.6348 gr. de cuivre		25.43
1.2164 gr. $CuSO_4$. 5aq. directement titré après l'addition de 0.2 à 0.3 centim. cubes d'acide sulfurique dilué	49.15	25.6

	c. c. m. $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$	Cuivre calculé pour cent.
1.2274 g-. $CuSO_4$. 5aq. titré après 2 heures, après y avoir ajouté d'abord 0.2 à 0.3 centim. cubes d'acide sulfurique dilué	49.65	25.6
0.5750 gr. $CuSO_4$. 5aq. + 0.0284 gr. $NiSO_4$.7aq. .	23.1	25.5
0.5276 „ „ + 0.0318 „ $MnSO_4$.4aq.	21.2	25.5
0.5364 „ „ + 0.0896 „ $FeSO_4$.7aq. (oxydé à sulfate ferrique) = 24.9 c. c.		
0.0896 gr. $FeSO_4$. 7aq. comme sel ferrique . . . . . = 3.2 „		
21.7 c. c.	21.7	25.6
0.6238 gr. $CuSO_4$. 5aq. + 0.0838 gr. $Bi(AzO_3)_3$.5aq. évaporé à sec avec de l'acide sulfurique dilué; le changement de la couleur n'est pas perceptible à cause de la présence du BiI_3.		
0.6028 gr. $CuSO_4$. 5aq. + 0.0144 gr. $Bi(AzO_3)_3$.5aq. evaporé avec de l'acide sulfurique dilué; changement de couleur à peine perceptible.	± 24	± 25.2
0.5302 gr. $CuSO_4$. 5aq. + 0.1202 gr. $Pb(AzO_3)_2$ évaporé avec 0.3 centim. cubes d'acide sulfurique dilué	21.5	25.5

Pour titrer le cuivre dans les alliages on dissout soigneusement 0.25 à 0.30 gr. [1]) dans de l'acide azotique dilué, en se servant d'une petite capsule en porcelaine, qu'on couvre d'un grand verre de montre. Si la solution est prête on ajoute, à l'aide d'une pipette graduée, un peu plus que la quantité calculée d'acide sulfurique dilué (0.7 à 0.9 centim. cubes d'un poids spéc. de 1,4), sans qu'il soit nécessaire d'éloigner l'oxyde d'étain qui pourrait s'y trouver; on évapore à sec au bain-marie, pour que l'acide azotique puisse totalement s'évaporer. Le résidu dissous dans une petite quantité d'eau

1) Depuis quelque temps nous prenons 0.3 à 0.4 gr.

est ensuite versé dans la bouteille contenant 5 centim. cubes de la solution concentrée d'iodure de potasse. Enfin, après avoir agité à plusieurs reprises, on titre au bout de 5 à 10 minutes. La présence de sulfate de plomb n'a pas d'influence nuisible; une des analyses mentionnées ci-dessus en fournit la preuve.

Les analyses comparatives suivantes peuvent servir d'exemples. Le nombre indiquant les c. c. m. a égard à la solution d'hyposulfite de soude au $^1/_{10}$ n.

		Cuivre en %	
N°. 1.	0.8080 gr. de laiton ont donné à l'électrolyse 0.5705 gr. Cu =	70.6	
	0.2754 = 30.6 c. c. m. =	70.45	
N°. 2.	3.0124 gr. de cuivre rouge ont donné à l'électrolyse 3.0012 gr. =	99.6	
	0,2174 „ = 34.1 c. c. m. =	99.45	
N°. 3.	2.002 gr. de bronze ont donné à l'électrolyse 1.661 gr. Cu		
	le liquide mère donnait encore 0.0062 gr. Cu_2S = 0.005 „ „		
	1.666 =	83,2	
	0.2365 gr. = 31 c. c. m. =	83.1	
	le bronze contenait encore		10.7 %
			5.9 „
			0.51 „
			100.2
N°. 4.	2.061 gr. de bronze ont donné à l'électrolyse 1.809 gr. Cu		
	le liquide mère donnait encore 0.005 gr. Cu_2S = 0.004 „ „		
	1.813 „ „ =	87.98	
	0.2426 gr. = 33.55 c. c. m. =	87.8	
N°. 5.	2.2010 gr. de ferrobronze ont donné à l'électrolyse 1.8740 gr. Cu =	85.14	
	0.2066 „ = 27.8 c. c. m. = 85.3 % Cu		
	2.393 „ ont donné 0.0142 gr. Fe_2O_3 = 0.41 % Fe = 0.46 „		
	84.84	84.84	
	le bronze contenait encore		9.98 %
			3.82 „
			0.88 „
			0.41 „
			99.88

	Cuivre en %	
°. 6. 2.055 gr. de bronze ont donné à l'électrolyse 1.716 gr. Cu		
le liquide mère donnait encore 0.010 gr. CuO = 0.008 „ „		
1.724 gr. Cu =	83.9	
0.2242 gr. = 29.7 c. c. m. =	83.9	
la bronze contenait encore		11.3 %Sn
		2.8 „Zn
		2.5 „Pb
		100.5
°. 7. 2.0574 gr. de deltamétal ont donné à l'électrolyse 1.1550 gr.Cu =	56.14	
0.2732 „ = 24.7 c. c. m. = 57.32 % Cu		
le métal contenait encore 1.12 % Fe = 1.27 „ „		
56.05 =	56.05	
l'alliage contenait encore		38.30%Zn
		3.25 „Pb
		1.29 „Sn
		1.12 „Fe
		100.01
°. 8. 0.4293 gr. de métal Babbit ont donné 0.0118 gr. Cu_2S =	2.2	
0.3324 „ = 11.4 c. c. m. =	2.2	
l'alliage contenait encore		89.3 %Sb
		8.3 „Sn
		99.8
°. 9. 1.123 gr. d'argentane ont donné 0.9180 gr. de Cu_2S =	65.23	
0.2552 „ = 26.1 c. c. m. = 66.1 % Cu		
l'alliage contenait encore 0.88 % Fe = 1. „ „		
65.1	65.1	
l'alliage contenait encore		20.3 %Zn
		13.4 „Ni
		9.88 „Fe
		99.68

Nous pourrions citer encore un grand nombre d'autres analyses en faveur de l'application de la méthode de DE HAEN.

A l'électrolyse l'on obtient presque toujours des nombres un peu plus elevés qu'au titrage, ce qui est dû aux petites

quantités d'autres métaux qui se déposent avec le cuivre [1]). Aussi dans la majeure partie des cas, quand les métaux sont présents en forme de sulfates, l'on ne réussit pas comme l'on sait à obtenir le cuivre à l'état de pureté complète; il devient un peu foncé à la fin de l'électrolyse [2]).

Le titre de la solution de l'hyposulfite de soude qui, comme l'on sait, rétrograde lentement mais continuellement, quoique en se ralentissant toujours, est dosé à l'aide d'iodate de potassium pur [3]).

Pour effectuer des analyses dont la précision doit être portée à un haut degré — par exemple quand il s'agit de métal destiné pour la fonte de canons — nous appliquons l'électrolyse.

---

1) Voir: WESTMORELAND, l c.
2) Voir e. a. Classen Quant. Anal. durch Electrolyse, p. 64.
3) GRÖGER, Z. f. ang. Chem. 1890, 385.

Sur le dosage du soufre dans le cuivre rouge,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Il importe parfois, par exemple pour la fabrication des canons de bronze, que le cuivre soit d'une grande pureté, et qu'il ne contienne que des traces de substances nuisibles (Pb, S, Sb, As). Or pour doser le soufre on procède comme suit d'après FRESENIUS [1]): on dissout d'abord le cuivre dans de l'acide azotique dilué, on neutralise ensuite la solution (après filtration) autant que possible à l'aide d'ammoniaque, enfin on précipite l'acide sulfurique avec de l'azotate de baryum. On prétend toutefois que si la quantité d'acide sulfurique est minime, il ne se forme pas de précipité de sulfate de baryum. Or, il y a quelques années, j'ai observé qu'en se servant de ce procédé, le sulfate de baryum n'est pas précipité, même si la quantité d'acide sulfurique est très-élevée. Du reste on peut facilement s'en convaincre en ajoutant à la dite solution de 25 gr. de cuivre environ, d'abord quelques centim. cubes d'acide sulfurique dilué (poids spéc. 1.4), et ensuite de l'azotate de baryum; en chauffant pendant quelques heures, même après quelques jours, le précipité ne se forme pas du tout. C'est pourquoi je m'abstiens d'électrolyser la solution du sulfate, ainsi que

---

1) Anleitung z. quant. Analyse, 6e édition, II, p. 516.

HAMPE [1]) l'a prescrit, pour doser le cuivre, mais à cette fin j'emploie directement la solution dans l'acide azotique dilué. On sait que cette manipulation nécessite un courant plus fort que si l'on emploie la solution du sulfate, tandis que le cuivre se dépose de plus en plus lentement sur le cône de platine. Pour cette raison l'essai est suspendu, quand la quantité majeure du cuivre (environ 20 gr.) a été séparée; on évapore ensuite le liquide pour éloigner l'excédant d'acide azotique. M. E. v. MEIJER [2]) ayant observé que l'acide sulfurique libre passe en des liquides qui sont évaporés, quand on se sert de gaz sulfurifère, la solution (environ un litre) est évaporée, soit sur un bain-marie à vapeur, soit directement à l'aide d'une lampe à benzine, ce qui est préférable. Si la majeure quantité de l'acide azotique a été éloignée le reste du cuivre est séparé par l'électrolyse; ensuite on dose l'acide sulfurique et les autres substances qui pourraient être présentes. C'est ainsi que j'obtenais à la dernière analyse de 25.383 gr. de cuivre rouge 0.021 gr. $BaSO_4 = 0.011\%$ S.

1) FRESENIUS, Anleitung z, quant. Analyse, 6e édition, II, p. 519.
2) Journ. f. pr. Chem. 42, p. 270.

Sur l'explosivité de l'azotate d'ammonium,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Parmi le grand nombre de mélanges explosifs qu'on a recommandés dans la dernière dizaine d'années, il y en a quelques-uns qui contiennent de l'azotate d'ammonium en quantité considérable, tels que: la bellite, la roburite, la sécurite, l'ammonite, la romite, l'explosif FAVIER, etc. Presque tous ces mélanges explosifs sont peu sensibles aux violentes influences mécaniques, et ne s'allument que difficilement à la flamme. Toutefois 1 gr. de fulminate de mercure suffit pour faire détoner ces mélanges; quand à leur force explosive elle approche ou même surpasse celle de la dynamite ou de la pyroxyline. En vue de la quantité considérable d'azotate d'ammonium présente dans la bellite (qui contient environ 1 partie de dinitrobenzine sur 4 parties d'azotate d'ammonium) et dans d'autres mélanges explosifs, il me parut intéressant de rechercher comment cette substance se comporterait à elle seule, en d'autres mots si on pourrait la faire détoner directement. Les essais de M. BERTHELOT [1]) faits avec différentes sortes de gaz, tels que: l'acétylène, l'oxyde d'azote, le cyanogène et l'hydrogène arsénieux, ainsi

---

1) BERTHELOT, Comptes Rendus 93, 618. — Sur la force des matières explosives. 2e Ed. I, p. 106.

que les recherches entreprises par M. THORPE[1]) avec la vapeur du sulfure de carbone ont démontré qu'une quantité minime de fulminate de mercure détonant peut provoquer dans ces substances une explosion accompagnée d'une décomposition complète. Or, tous ces gaz étant des combinaisons endothermiques dégagent en se décomposant une grande quantité de chaleur. On pourrait donc s'attendre que d'autres corps endothermiques, (si non tous) dont d'ailleurs les produits de décomposition sont gazeux, soit en entier, soit partiellement, présenteraient le phénomène particulier de la détonation plus ou moins forte. Or, l'on sait aussi qu'une impulsion initiale d'une grandeur variable est nécessaire pour provoquer la détonation de différentes substances explosives. Ceci se montre le plus nettement dans le cas du coton-poudre sec et mouillé, dont l'action est d'une force semblable, tout en nécessitant des détonateurs dont la force diffère grandement. Il était donc clair qu'il fallait se servir de détonateurs d'une capacité différente, en faisant les essais avec l'azotate d'ammonium.

Les expériences ont été faites avec de petits obus, qu'on a fait éclater dans une fosse d'explosion lambrissée de plaques de fonte. On avait opéré de manière que les gaz pussent échapper, sans que toutefois les débris des obus, en éclatant, pussent s'égarer. Le calibre des obus était de 8 centim., le poids 7 kilogr.; ils pouvaient contenir environ 0.2 kilogr. de la matière explosive et étaient allumés par un courant électrique. En recueillant, comptant et pesant les débris pas trop petits, provenant de l'obus crevé, on pouvait porter un jugement approximatif sur l'effet produit par les diverses substances explosives. Ce qui manquait au poids total de l'obus pouvait être considéré comme étant réduit en poudre.

L'obus rempli de poudre à fusil noire, et allumée de la façon employée ordinairement (à l'aide d'un fil de platine

---

1) THORPE, Chem. Soc. 1889. p. 220.

ou d'une étincelle électrique), crève en environ 10 morceaux, qui représentent ensemble environ son poids. Rempli de bellite, et allumé par une amorce contenant 1 gr. de fulminate de mercure, l'obus fut réduit en poussière, résultat qu'on obtient également avec la dynamite et le coton-poudre. Les essais avec l'azotate d'ammonium ont été faits d'abord à l'aide d'une amorce avec 1 gr. de fulminate de mercure. Cette quantité ne produisit pas d'effet; l'obus n'éclata pas; seulement une partie de l'azotate entourant directement la fusée s'était évaporée, et la vis dans laquelle la fusée avait été fixée avait été éloignée. Toutefois en appliquant un détonateur, rempli de 3 gr. de fulminate de mercure, l'effet fut tout autre. Uu éclat sourd se fit entendre, l'obus s'était rompu, en dégageant une grande quantité de fumée blanche (formée évidemment d'azotate non décomposé); on recueillit 62 morceaux pesant ensemble 6 kilogr. L'effet fut surpassé encore en appliquant un détonateur plus fort. En remplissant l'obus de 180 gr. d'azotate d'ammonium, et en entourant ensuite le détonateur chargé de 1 gr. de fulminate de quelques dizaines de gr. de bellite on pouvait recueillir après la détonation environ 230 morceaux, pesant ensemble 2.75 kilogr., tandis que le reste de l'obus avait été reduit en poussière.

Il résulte de ce qui précède que l'azotate d'ammonium est également une substance explosive, tout en ayant besoin d'une impulsion plus forte que la dynamite et le coton-poudre sec, tandis que l'emploi de l'azotate ne saurait être pris en considération pour une application pratique, son effet devant être considéré comme trop peu considérable. Cet effet s'accroît en mélangeant l'azotate avec des substances inflammables et en faisant détoner à l'aide du fulminate de mercure. C'est ainsi qu'un mélange de carbone et d'azotate d'ammonium allumé par 1 gr. de fulminate de mercure prouvait avoir un effet assez considérable. L'effet augmente et est brisant en mélangeant l'azotate en proportion convenable avec des substances nitrées qui elles-mêmes possèdent déjà

des propriétés explosives plus ou moins considérables, telles que: la dinitrobenzine, le dinitrotoluène, la dinitronaphtaline, l'acide picrique. Dans les dernières années on a mélangé en France l'azotate d'ammonium avec de la nitroglycérine, de la dynamite ou du coton-poudre en se servant de ces mélanges comme substances explosives dans les houillères [1]). Le danger d'une explosion dans les mines à grison est considérablement diminué ou parfaitement écarté, puisque la détonation de l'azotate d'ammonium ne donne lieu qu'à une élévation de la température relativement peu considérable.

En vue de la faculté de détoner, propre à l'azotate d'ammonium, il est très-vraisemblable que d'autres substances, telles que: l'acide azotique, le chlorate de potasse, le tétroxyde d'azote, etc. possèdent également cette propriété, en général toutes les substances, dont la décomposition est exothermique avec formation de produit gazeux, pourvu qu'on se serve d'un détonateur suffisamment vigoureux. Cependant l'occasion me manque de poursuivre les recherches à ce sujet.

L'on sait que l'effet produit par une explosion peut dépendre de la manière dont la détonation est provoquée. C'est ce qui a été observé en faisant éclater un obus rempli de poudre à fusil ordinaire, à l'aide de 1 gr. de fulminate de mercure, au lieu d'une flamme. Ainsi qu'il a été dit, l'obus se rompt en environ 10 morceaux en appliquant la manière généralement usitée de l'allumer, sans qu'il se produit de réduction en poussière notable, tandis qu'en se servant d'une amorce au fulminate de mercure on recueillit 77 fragments ne pesant que 3.8 kg. Ce mode d'enflammer a donc l'avantage de pouvoir augmenter assez considérablement l'effet produit par les obus chargés de poudre ordinaire, toutefois sans atteindre cependant celui qui est produit par les corps explosifs dit brisants [2]).

---

1) Mallard et le Chatelier. C. R. 107, 96.

2) Voir sur ce sujet: M. M. Roux et Sarrau, C. R. 79, 757 (1874).

M. Berthelot. Sur la force des matières explosives. 2e Ed. I. p. 96. Les

Les essais décrits ci-dessus ont été faits en 1889 à l'Institution pyrotechnique de Delft sous la direction de M. J. REGENBOGEN, capitaine d'artillerie.

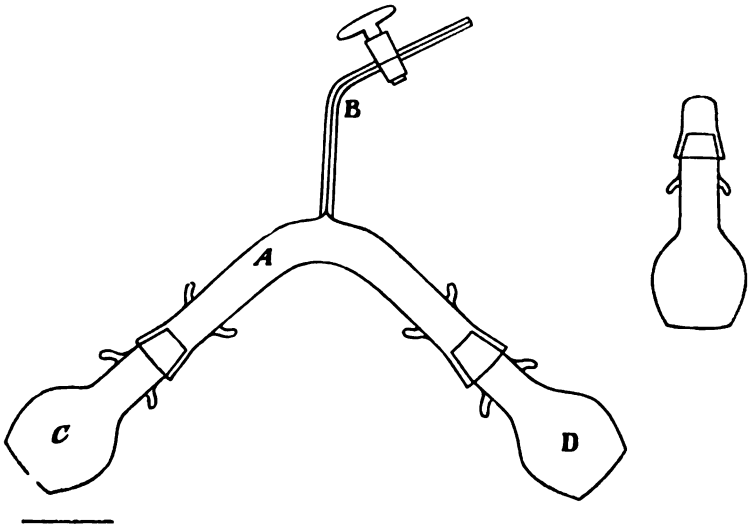
---

deux premiers savants ont conclu de leurs expériences que la poudre à fusil sous l'influence de la nitroglycérine détonante produit un effet considérablement plus grand que si l'on fait emploi d'une fusée ordinaire, effet qui se rapproche en quelque sorte de celui de la détonation brisante. M. BERTHELOT dit cependant (l. c. II· 342) „la combustion progressive.... est le seul genre de combustion connu avec certitude pour la poudre noire". Il semble donc qu'il faille considérer les expériences de M. M. ROUX et SARRAU comme non suffisamment concluantes, peut-être parce que ces savants ont fait emploi de très-petites quantités de poudre (sur 0.45 gr. et 0.50 gr. de nitroglycérine 1.35 et 1.25 gr. de poudre). Il faudrait augmenter considérablement la quantité de la poudre noire par rapport au poids de la nitroglycérine afin que l'effet produit par ce dernier explosif puisse être négligé, ce que M.M. R. et S. n'ont pas pu faire.

Un appareil pour déterminer indirectement les tensions de vapeur,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Le traité de M. L. J. ANDREAE qui paru dernièrement [1]) et les petits appareils dont il s'est servi me rappellent un autre appareil qui probablement pourrait être utilisé en plusieurs circonstances. Il y a plus de deux ans que je l'ai employé pour me procurer quelques données sur l'hygroscopicité de l'azotate d'ammonium, substance actuellement souvent employée dans les mélanges explosifs.



1) Zeitschr. f. physik. Ch. VII, p. 240.

Cet appareil consiste en un tube A large et courbé auquel est attaché un tube étroit pourvu d'un robinet B. Deux petits ballons C et D de 30 à 40 c. c. m. sont soigneusement adaptés aux deux extrémités du tube A. Ce tube ainsi que les deux ballons sont pourvus de petites parties saillantes, de sorte qu'ils peuvent être solidement fixés par un anneau de caoutchouc. Chaque ballon est muni d'un bouchon de verre taillé, à l'aide duquel ils peuvent être fermés, lorsqu'on les pèse. Si l'appareil fonctionne bien, le vacuum persiste pendant plusieurs semaines [1]).

Dans un des ballons on met de l'azotate d'ammonium sec ou mouillé; dans l'autre de l'acide sulfurique (d'une concentration différente). On fait le vide dans l'appareil et on le laisse en repos pendant un temps prolongé, à une température aussi constante que possible, jusqu'à ce que le poids d'un des ballons ne subisse que peu de changement. En déterminant alors le titre de l'acide sulfurique, on peut fixer la tension de la vapeur dans l'appareil, à l'aide des tableaux de Regnault sur la tension de l'acide sulfurique d'une concentration différente à des températures différentes. Comme on sait, M. Müller-Erzbach s'est servi de cette méthode pour déterminer la tension de la vapeur de sels contenant de l'eau de cristallisation [2]). Les résultats obtenus avec l'azotate d'ammonium ne pouvaient pas être très exacts; cependant ils étaient moins précis que je ne l'avais espéré. Afin d'obtenir de bons résultats il faut qu'on soit à même de maintenir l'appareil, pendant un temps prolongé, à une température constante, ce que je n'ai pu faire. Toutefois il résulte des essais que l'humidité de l'atmosphère est très-souvent telle que l'azotate d'ammonium solide ne sera pas déliquescent — en d'autres termes: la tension de sa solution

---

1) L'appareil a été fourni en 1889 par la maison Gerhardt (Marquart's Lager) à Bonn.

2) Zeitsch. f. physik. Ch. II, p. 113, etc.

saturée est fréquemment plus grande que celle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère; par contre une solution exposée à l'air libre s'évapore donc complètement. Selon M. Lescoeur [1]) la tension de la vapeur d'eau d'une solution saturée d'azotate d'ammonium est égale à 9.1 m.m. à 20° C.

Amsterdam, Octobre 1891.

---

1) C. R. 103, 1260.

Sur l'action de l'acide azotique sur les éthers de l'acide phénylamidoformique,

PAR M. P. VAN ROMBURGH.

Première Partie.

Dans diverses communications je me suis déjà occupé de l'action de l'acide azotique sur plusieurs amines aromatiques, afin de faire connaître l'influence qu'exerce l'entrée de divers groupes dans le noyau benzénique sur la formation et les propriétés des nitramines. M. KLOBBIE [1]) dans son travail sur la diméthylmésidine et dans les derniers temps M.M. GRIMAUX et LEFÈVRE [2]) dans leur étude sur l'orthoanisidine diméthylée ont fourni d'intéressantes contributions à la connaissance de cette réaction. Dans tous les cas étudiés il s'est démontré que l'on l'obtient des nitramines, dans lesquelles un groupe nitro se trouve lié à l'azote en même temps qu'un groupe alkyle.

Pour connaître l'influence d'autres groupes j'ai commencé l'étude de dérivés contenant un groupe dit négatif, attaché à l'azote, et j'ai choisi les éthers de l'acide phénylcarbamique. Or M.M. FRANCHIMONT et KLOBBIE [3]) ont prouvé qu'avec les

---

1) Ce Recueil, T. VI, p. 31.

2) Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences CXII, p. 727.

3) Ce Recueil, T. VII, p. 358, p. 343. — T. VIII, p. 298.

dérivés alkylés des éthers carbamiques il y a substitution de l'hydrogène, attaché à l'azote, par le groupe nitro, et grâce à cette réaction ces chimistes ont découvert une série de corps très intéressants.

Cependant avec les éthers de l'acide phénylcarbamique il fallait entrevoir la possibilité que la réaction s'accomplît dans un autre sens, parce que dans ce cas là l'entrée de groupes nitro dans le noyau benzénique donne naissance à un corps renfermant deux groupes dits négatifs, liés au même atome d'azote. Or on sait, encore par les travaux de M.M. Franchimont et Klobbie, qu'alors l'hydrogène n'est pas substitué par le groupe nitro.

Les expériences que je vais décrire ont prouvé que les réactions s'accomplissent dans le dernier sens.

I. *Action de l'acide azotique sur l'éther méthylique de l'acide phénylcarbamique.*

Cet éther fut préparé selon le précepte de M. Hentschel[1]) et purifié par une cristallisation dans l'éther de pétrole.

a. *Dérivé dinitré.*

En introduisant l'éther dans un acide incolore d'un P. S. de 1.46, il se dissout en donnant une coloration bleue qui passe au rouge. En versant la solution dans l'eau il se précipite un produit jaune rougeâtre que l'on purifie par une cristallisation dans l'alcool et puis dans l'éther. On obtient encore le dérivé dinitré et même à un état plus pur en faisant bouillir l'éther phénylcarbamique avec de l'acide azotique. En employant à froid un acide plus concentré on l'obtient souillé d'un autre produit (dérivé trinitré) dont on peut le débarrasser par un lavage avec de l'ammoniaque. Le point de fusion du produit dinitré qui se présente en fines aiguilles d'un jaune presque blanc est à 127°.

---

1) Berl. Ber. T. XVIII, p. 978.

L'analyse a donné les résultats suivants:

0.2292 gr. donnèrent 0.0648 gr. H_2O et 0.3355 gr. CO_2.
0.2158 „ „ 33 c.c. d'Az à 18°, press. bar. corr. 770 m.m.
0.1794 „ „ 27.2 „ „ „ 17°, „ „ „ 765 „

Trouvé.			Théorie pour $C_8H_7Az_3O_6$
39.9	—	C	39.83
3.14	—	H	2.9
17.8	17.71[1])	Az	17.43

Le dérivé dinitré de l'éther méthylique de l'acide phénylcarbamique se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther chauds. L'acétone, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le chloroforme et la benzine le dissolvent à froid. Il est fort peu soluble dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole. L'ammoniaque en solution alcoolique et le carbonate de potassium dissous dans l'eau sont sans action.

Avec une solution de potasse caustique la couleur devient plus foncée sans qu'il y ait solution, et après quelques jours il s'est formé un produit jaune, fusible à 175°, dont le point de fusion ne change pas par des cristallisations répétées en divers dissolvants.

Le dosage de l'azote a conduit à la composition d'une dinitraniline:

0.2123 gr. donnèrent 41.5 c.c. d'Az à 16°, press. bar. corr. 764 m. m.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	22.88	Az	22.95

Cette dinitraniline est identique à celle que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur la benzine dinitrobromée-α.

L'acide chlorhydrique à 150° n'attaque que très lentement l'éther dinitré.

---

1) Dosage d'azote du produit préparé à l'aide de l'acide azotique fumant

L'analyse et le dédoublement par la potasse lui assignent la formule:

$$C_6H_3\begin{cases} AzO_2 & 4 \\ AzO_2 & 2 \\ AzH—COOCH_3 & 1 \end{cases}$$

b. *Dérivé trinitré.*

Quand on dissout le dérivé dinitré dans l'acide azotique concentré (P.S. 1.5) en chauffant, on obtient, après précipitation par l'eau, un produit jaune blanc doué de propriétés entièrement différentes. Cristallisé dans l'alcool il forme de fines aiguilles ou des plaques fusibles à 192°. Le même produit se forme quand on dissout l'éther phénylcarbamique dans l'acide azotique (P.S. 1.5) — ce qui produit une réaction violente — et quand on chauffe la solution jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes. Le procédé le plus commode pour l'obtenir est le suivant; on dissout l'éther dans cinq fois son poids d'acide sulfurique et l'on introduit cette solution dans un excès d'acide azotique fumant. Après quelque temps de repos on verse la liqueur dans l'eau; il se sépare un corps jaune qu'on purifie par une seule cristallisation dans l'alcool bouillant.

M. Hentschel [1]) a traité l'éther d'une manière analogue et prétend avoir obtenu dans cette réaction une urée diphénylique tétranitrée. J'ai répété ses expériences, et comme lui j'obtins un produit fusible à 190° (et après une recristallisation dans l'alcool à 192°) qui se montra cependant identique à celui que je viens de décrire, et auquel il faut attribuer selon les analyses et les dédoublements la formule d'un éther méthylique de l'acide phénylcarbamique trinitré $C_6H_2<^{(AzO_2)_3}_{AzH—COOCH_3}$.

L'analyse a donné les résultats suivants:

0.220 gr. donnèrent 0.0462 gr. H_2O et 0.2692 gr. CO_2.
0.2355 „ [2]) „ 0.049 „ „ „ 0.2887 „ „

1) Journ. f. pract. Chemie T. 34, p. 425.

2) Produit préparé selon la méthode de M. Hentschel.

0.2155 gr. donnèrent 37.6 c.c. d'Az à 20°, press. bar.corr. 756 mm.
0.201 „ [1]) „ 34.4 „ „ „ 19°, „ „ „ 764 „
0.2014 „ „ 35.4 „ „ „ 20°, „ „ „ 746 „

Donc:	Trouvé.				Théorie.	
	33.37	33.46			C	33.56
	2.32	2.31			H	2.09
	19.85	19.8	19.73		Az	19.59

Le dèrivé trinitré se dissout presque dans les mêmes dissolvants que le produit dinitré, sans que la solubilité soit la même.

L'entrée du troisième groupe nitro dans le noyau benzénique a exercé une grande influence sur les propriétés chimiques.

L'éther trinitré se dissout facilement dans l'ammoniaque alcoolique ou aqueuse. Après quelques jours de repos l'ammoniaque a scindé l'éther, en donnant un précipité cristallin de picramide que je reconnus par le point de fusion (188°) et par l'analyse:

0.2145 gr. donnèrent 0.0352 gr. H_2O et 0.248 gr. CO_2.
0.210 „ „ 44.2 c.c. d'Az à 15°, press. bar. corr. 761 mm.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	31.52	C	31.58
	1.82	H	1.75
	24.7	Az	24.56

Je ne pus constater la présence d'uréthane méthylique dans les eaux-mères.

En chauffant l'éther trinitré pendant quelques heures à 150° avec de l'acide chlorhydrique fumant dans des tubes scellés on obtient de l'acide carbonique, du chlorure de méthyle et de la picramide fusible à 188°. Le dosage de l'azote dans la picramide a donné le résultat suivant:
0.2124 gr. donnèrent 46.4 c.c. d'Az à 21°, press. bar. corr. 757 mm.

---

1) Produit préparé selon la méthode de M. Hentschel.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	24.7	Az	24.56

Il faut donc admettre pour l'éther trinitré la formule:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} (AzO_2)_3 & 2.4.6. \\ AzH—COOCH_3 & 1. \end{matrix}$$

Il se dissout dans une solution de potasse et décompose même les carbonates. Avec le carbonate de potassium on obtient un sel qui se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement sous forme de petits cristaux.

Le dosage du potassium a donné le résultat suivant:

0.2274 gr. donnèrent 0.0608 gr. K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	12.03	K	12.06

Avec l'azotate d'argent le sel décrit donne un sel d'argent qui réagit avec l'iodure de méthyle en produisant un corps cristallisé, sur lequel je reviendrai dans une prochaine communication sur les dérivés nitrés de l'éther méthylphénylcarbamique.

L'éther trinitré se combine aussi avec la diméthylamine. Cette combinaison qui forme des cristaux jaunes assez compacts se compose de molécules égales des deux substances.

Voici le dosage de l'azote:

0.214 gr. donnèrent 39.6 c.c. d'Az à 19°, press. bar. corr. 758 mm.

Donc:	Trouvé.		Théorie pour $C_8H_6Az_4O_8+(CH_3)_2AzH$.
	21.21	Az	21.14.

Le point de fusion est à 138°, la fusion est accompagnée d'une décomposition qui se manifeste déjà à une température moins élevée quand un chauffe lentement. Le mode de chauffage a donc une grande influence sur le point de fusion.

II. *Action de l'acide azotique sur l'éther éthylique de l'acide phénylcarbamique.*

Les résultats obtenus avec cet éther sont analogues à ceux qui ont été décrits pour l'éther méthylique.

Je le préparai en faisant réagir l'éther chloroformique avec l'aniline en présence de l'eau. Le produit formé fut lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué et cristallisé dans l'éther de pétrole.

a. *Dérivé dinitré.*

En dissolvant l'éther dans l'acide azotique (P.S. 1.5) à froid, il se manifeste une vive réaction et la liqueur se colore passagèrement. En la versant dans l'eau on obtient un produit jaune, en partie visqueux, en partie solide, qu'on lave avec une solution de carbonate de potassium. Cristallisé dans l'alcool bouillant il se présente en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 110°. En employant un acide plus dilué (P.S. 1.46) on obtient encore ce produit, même en faisant bouillir le liquide. Il a la composition d'un dérivé dinitré comme le prouve l'analyse:

0·2206 gr. ont donné 0.0712 gr. H_2O et 0.3432 gr. CO_2.
0.2104 „ „ „ 30.4 c.c. d'Az à 20°5. press. bar. corr. 769 mm.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	42.4	C	42.3
	3.58	H	3.53
	16.7	Az	16.47

Le même produit a déjà été décrit par M. Hager[1]) qui l'a obtenu en introduisant, soit l'éther paranitré, soit l'éther orthonitré dans l'acide azotique fumant. La position des groupes nitro est donc connue.

Comme l'éther méthylique dinitré il est insoluble dans l'ammoniaque, et dans une solution de carbonate de potassium ou de potasse.

En l'abandonnant pendant quelque temps dans une solution diluée de potasse, il se décompose en donnant naissance à la dinitraniline fusible à 175°, dont voici l'analyse:

0.207 gr. ont donné 0.0524 gr. H_2O et 0.2965 gr. CO_2.

---

1) Berl. Ber. T. XVII, p. 2629.

Donc:	Trouvé.	Théorie.
	39.07	39.34
	2.31	2.73

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que très lentement à 150°. J'ai constaté la formation d'une petite quantité d'un produit liquide doué d'une odeur pénétrante.

b. *Dérivé trinitré.*

En chauffant l'éther ou son dérivé dinitré avec de l'acide azotique (P.S. 1.5) on obtient le dérivé trinitré. Il se forme aussi quand on y introduit une solution de l'éther dans l'acide sulfurique. Cristallisé dans de l'alcool il se présente en plaques d'un jaune blanchâtre, fusibles à 144°.

Voici le résultat de l'analyse:

0.2153 gr. donnèrent 0.0562 gr. H_2O et 0.2842 gr. CO_2.
0.2156 „ „ 35 c.c. d'Az à 19°, press. bar. corr. 770 mm.

Donc:	Trouvé.		Théorie pour $C_9H_8Az_4O_8$.
	36.0	C	36.0
	2.93	H	2.66
	18.89	Az	18.66

Ce dérivé trinitré se dissout dans les mêmes dissolvants que l'éther méthylique correspondant, seulement la solubilité est plus grande.

En le chauffant à 180° avec de l'acide chlorhydrique fumant en tubes scellés il donne de l'acide carbonique, du chlorure d'éthyle et de la picramide fusible à 188°.

Le dosage de l'azote dans la picramide a donné le résultat suivant:

0.2226 gr. donnèrent 46.6 c.c. d'Az à 18°, press. bar. corr. 763.5 m.m.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	24.22	Az	24.56

Il faut donc admettre pour l'éther trinitré la formule suivante:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} (AzO_2)_3 & 2.4.6. \\ AzH-COOC_2H_5 & 1. \end{matrix}$$

Avec une solution de carbonate de potassium il dégage de l'acide carbonique, et il se forme un sel de potassium que l'on précipite par un excès de carbonate, et que l'on sèche sur une plaque poreuse.

Voici le dosage du potassium:

0.190 gr. ont donné 0.0488 gr. K_2SO_4.

Donc:	Trouvé.		Théorie pour $C_9H_7KAz_4O_8$.
	11.5	K	11.6

Avec la diméthylamine on obtient une combinaison jaune fusible à 129°. La fusion est accompagnée d'une coloration en rouge. Le dosage de l'azote a donné le chiffre exigé pour une combinaison $C_9H_8Az_4O_8 + (CH_3)_2AzH$.

0.2116 gr. donnèrent 36.8 c.c. d'Az à 19°, press. bar. corr. 760 mm.

Donc:	Trouvé.		Théorie.
	20.0	Az	20.29

Une solution d'ammoniaque dans de l'alcool dissout l'éther trinitré et après quelque temps de repos on obtient de la picramide fondant à 188°. Voici les résultats de l'analyse:

0.2218 gr. ont donné 0.038 gr. H_2O et 0.2571 gr. CO_2.

0.220 „ „ „ 46.6 cc. d'Az à 14°.5, press.bar.corr.748 mm.

Donc:	Trouvé.	Théorie.
	31.61	31.58
	1.9	1.75
	24.75	24.56

Le sel d'argent de l'éther trinitré réagit facilement avec l'iodure de méthyle. Je reviendrai sur cette réaction dans une communication suivante [1]).

Buitenzorg (Java), Sept. 1891.

---

1) Ce travail a été commencé au laboratoire de chimie organique de l'Université de Leide et fini au laboratoire chimique du jardin d'agriculture à Tjikeumeuh, dépendance du Jardin Botanique de l'Etat à Buitenzorg.

Sur la γ-amidoquinoléine,

PAR MM. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Lors de la communication des résultats de nos recherches sur l'action de l'hypobromite de potassium sur la succinphénylamide, nous avons mentionné [1]) que l'amide de l'acide cinchoninique, traitée de la même manière, nous avait fourni une bromamide dont nous avions préparé une amidoquinoléine, et que ce dernier corps, ainsi que certaines de ses décompositions [2]), étaient encore en étude.

Notre intention était, avant de publier nos résultats, de compléter ce travail par l'étude de l'action des hypobromites alcalins sur les dérivés nitro de l'amide cinchoninique, la comparaison des résultats obtenus avec l'amide à ceux que fourniraient ces dérivés nitro nous semblant avoir quelque intérêt. Les difficultés que nous avons rencontrées en préparant les acides nitrocinchoniniques, ainsi que d'autres recherches dont nous nous sommes occupés, nous ont empêché jusqu'ici de terminer cette investigation. Cependant comme M. EPHRAIM [3]) vient de préparer par une voie tout

---

1) Voir: Verslagen en mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, 3e Série, T. VII, p. 168. Procès-Verbal de la Séance du 25 Janvier 1890.

2) En première ligne la transformation en oxyquinoléine, afin de tâcher de réaliser la synthèse de la cynurine (SKRAUP).

3) Berichte d. D. Chem. Gesell. XXIV, p. 2817.

à fait différente l'α-amidoquinoléine, et annonce qu'il veut poursuivre l'étude des Py-amidoquinoléines, il nous paraît opportun de publier quelques détails sur la préparation et les propriétés de la γ-amidoquinoléine, pour nous réserver le droit d'en poursuivre l'investigation.

L'amide de l'acide cinchoninique[1]) se dissout aisément dans une solution alcaline d'hypobromite de potassium. De cette solution l'acide acétique précipite un corps qui offre le caractère d'une bromamide, et qui, cristallisé dans de l'acide acétique glacial, fond à 138°.

Quand on chauffe la solution susdite, après l'addition d'une lessive de potasse, la décomposition normale de la bromamide a lieu, et après refroidissement la γ-amidoquinoléine se dépose.

Cristallisée dans de l'eau bouillante, elle forme des cristaux aciculaires qui contiennent de l'eau de cristallisation et fondent à 70°. De la benzine bouillante la γ-amidoquinoléine se dépose en petites tablettes apparemment rhombiques qui fondent de 152°—154°. Ce même point de fusion est observé quand, cristallisée de l'eau bouillante, la γ-amidoquinoléine est séchée à 90°. La base est soluble dans de l'eau froide (cette solution bleuit le tournesol), aisément soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine chaude et l'éther, très peu soluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Avec les vapeurs d'eau elle ne se volatilise que lentement.

La γ-amidoquinoléine forme de beaux sels avec l'acide chloroplatinique, l'acide picrique et l'acide chromique. De la solution dans de l'éther l'acide carbonique gazeux précipite un corps blanc, cristallin qui fond à 96°, pour se solidifier et fondre de nouveau à 150°, et que nous supposons

---

1) Ce Recueil T. 8, p 18.

être le sel carbonique. De même nous avons préparé des combinaisons cristallisées avec le bichlorure de mercure, le chlorure de cadmium et l'azotate d'argent.

L'analyse de la γ-amidoquinoléine donna les résultats suivants:

I. 0.3095 gr. donnèrent 0.1625 gr. H_2O et 0.8507 gr. CO_2.
II. 0.1896 „ „ 0.0990 „ „ „ 0.5186 „ „
III. 0.2090 „ „ 34.3 c.c. d'azote à 13°.5, sous une pression de 764 mm.

Calculé pour $C_9H_6Az . AzH_2$		Trouvé [1]). I.	II.	III.
C	75.0	75.0	74.6	—
H	5.6	5.8	5.8	—
Az	19.4	—	—	19.4

Le chloroplatinate est presque insoluble dans de l'eau. En mélangeant les solutions aqueuses chaudes de la base et de l'acide chloroplatinique, acidulées d'un peu d'acide chlorhydrique, le sel se dépose en fines aiguilles d'un jaune saumon qui, séchées à l'air, contiennent 2 mol. d'eau de cristallisation.

0.2419 gr. donnèrent, séchés à 165°, 0.0113 gr. H_2O.

Calculé pour $(C_9H_6Az . AzH_2)_2H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$		Trouvé.
H_2O	4.9	4.7

En analysant ce sel, séché à 165°, les résultats suivants furent obtenus.

I. 0.1386 gr. donnèrent 0.0387 gr. Pt.
II. 0.2306 „ „ 0.0660 „ H_2O et 0.2641 gr. CO_2.

Calculé pour $(C_9H_6Az . AzH_2)_2H_2\,Pt\,Cl_6$		Trouvé. I.	II.
Pt	28.0	27.9	—
C	31.2	—	31.2
H	2.6	—	3.2

1) Les substances I et II proviennent de différentes préparations. I était cristallisée dans de l'eau et séchée à l'étuve à 90°; II. était cristallisée de la benzine et séchée à 100° dans un courant d'air, exempt de gaz carbonique.

Le sel fond de 266—270° en se décomposant.

Le bichromate se dépose en cristaux aciculaires d'un rouge foncé, quand on verse la solution aqueuse de la base dans un excès d'une solution aqueuse d'acide chromique. Il est peu soluble dans de l'eau. Pour l'analyse le sel fut séché à 100°.

I. 0.1152 gr. donnèrent 0.0347 gr. Cr_2O_3.
II. 0.2158 „ „ 0.0739 „ H_2O et 0.3368 gr. CO_2.
III. 0.3132 „ „ 29 c.c. d'azote à 13°.5 et sous une pression de 764 mm.

Calculé pour $(C_9H_6Az.AzH_2)_2H_2Cr_2O_7$		Trouvé. I.	II.	III.
Cr	20.7	20.7	—	—
C	42.6	—	42.6	—
H	3.6	—	3.8	—
Az	11.0	—	—	11.0

La combinaison avec l'azotate d'argent forme de longues aiguilles soyeuses.

Séchés à 105° 0.1381 gr. donnèrent 0.0318 gr. Ag.

Calculé pour $(C_9H_6Az.AzH_2)_2AgAzO_3$		Trouvé.
Ag	23.6	23.0

Delft/Amsterdam, Novembre 1891.

Recherche sur la synthèse d'une nitramine de la série quinoléique,

PAR M. J. C. A. SIMON THOMAS.

D'après les recherches des M.M. FRANCHIMONT et KLOBBIE [1]) la piperylurée, traitée par l'acide azotique réel, donne naissance à la nitropipéridine, dans laquelle ils admettent, du moins provisoirement, que le groupe AzO_2 est attaché à l'azote, et qui appartient par conséquent à la classe des nitramines.

Dans l'espoir de me procurer la première nitramine de la série quinoléique, j'ai préparé la tétrahydroquinoléylurée d'après la manière, indiquée par M.M. L. HOFFMANN et W. KÖNIGS [2]) en mélangeant des quantités équivalentes de chlorhydrate de tétrahydroquinoléine et d'isocyanate de potassium en solution aqueuse. En cristallisant le produit de la réaction dans l'eau, on obtient la tétrahydroquinoléylurée en longues aiguilles incolores dont j'ai trouvé le point de fusion à 150.°5, c. à. d. un peu plus haut que les auteurs déjà mentionnés ne l'indiquent (146°.5).

Quand on porte la tétrahydroquinoléylurée dans l'acide azotique réel, même en refroidissant fortement, il se

---

1) Ce Rec. VIII, 301.

2) Berl. Ber. XVI, 733.

manifeste une vive réaction, un fort dégagement de gaz a lieu, et on ne réussit pas à isoler du produit de la réaction aucun corps cristallisable.

Pour modérer la réaction j'ai d'abord tâché de préparer une combinaison de la tétrahydroquinoléylurée avec l'acide azotique ou avec quelque autre acide, mais le corps qui est très peu soluble daus l'eau froide n'entre pas en solution par l'addition d'un acide, et quand on le chauffe avec l'acide azotique dilué une oxydation a lieu. En le chauffant avec d'autres acides dilués, p. e. l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, il se dissout comme dans l'eau pure, mais ne se combine pas avec l'acide. Le point de fusion est inaltéré et les cristaux ne donnent pas les réactions des acides employés.

Enfin j'ai atteint mon but en dissolvant la tétrahydroquinoléylurée dans l'acide sulfurique concentré, dans lequel elle se dissout à froid sans être alterée; par dilution avec de l'eau elle se précipite avec toutes les propriétés, indiquées ci-dessus. Quand on porte cette dissolution goutte à goutte dans un grand excès d'acide azotique réel, en refroidissant avec de la glace et en secouant fortement, aucun dégagement de gaz n'a lieu et la liqueur se colore en rouge. En versant le liquide dans l'eau, refroidie avec de la glace, des flocons jaunes se précipitent qui sont filtrés, lavés et séchés.

Ces flocons jaunes se composent de deux corps différents. Le produit principal de la réaction est moins soluble dans l'alcool que l'autre, et par recristallisation dans ce dissolvant on peut séparer les deux corps, dont l'un, le moins soluble, cristallise en plaques très dures, colorées en jaune, et l'autre en aiguilles longues et fines, également de couleur jaune. Le premier corps a son point de fusion à 191°, et l'autre qui est un des produits de décomposition du premier par l'acide dilué (voir plus loin) se fond à 161°.

Les analyses et les réactions prouvèrent que le premier corps n'était autre chose qu'un dérivé dinitré de la tétrahydroquinoléylurée:

I. 0.1882 gr. donnèrent 34.8 c.c. d'Az à 20°, press. 762 mm. à 0°
II. 0.2339 „ „ 43.4 „ „ „ „ „ 763 „ „
III. 0.2562 „ „ 0.4229 „ CO_2 et 0.0976 gr. H_2O.
IV. 0.2378 „ „ 0.3903 „ „ „ 0.0888 „ „

Donc:

Trouvé.				Calculé pour $\begin{matrix} \diagup AzC_9H_8(AzO_2)_2 \\ CO \\ \diagdown AzH_2 \end{matrix}$	
I.	II.	III.	IV.		
—	—	45.02	44.76	C	45.01
—	—	4.23	4.15	H	3.76
21.21	21.33	—	—	Az	21.05

La dinitrotétrahydroquinoléylurée peut être cristallisée aussi dans l'acétone, dans laquelle elle se dissout facilement à chaud; dans l'eau et dans la benzine elle est très peu soluble, même à chaud; elle est insoluble dans l'éther.

Elle fond, comme cela a déjà été indiqué, à 191°, mais en se décomposant, car la masse, redevenue solide, a un point de fusion beaucoup plus bas.

Son caractère de dérivé de l'urée se manifeste en la traitant par une base ou par un acide dilué. Quand on la fait bouillir au réfrigérant ascendant avec de l'eau de baryte, on peut constater après quelque temps un développement d'ammoniaque et la solution se colore fortement en brun, ce qui n'est pas surprenant pour un corps nitré. Après avoir chauffé pendant cinq heures, le produit de la réaction, insoluble dans l'eau, est filtré, lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué pour enlever le carbonate de baryum formé, et traité par l'alcool, dans lequel il se dissout partiellement. La dissolution, fortement colorée en brun, devient jaune clair par l'emploi du charbon animal, et en refroidissant de longues et fines aiguilles jaunes se déposent qui sont d'après leur point de fusion, 161°, le même corps, obtenu comme produit accessoire quand on traite la tétrahydroquinoléylurée par l'acide azotique. Ce corps, comme on le prouvera, est une dinitrotétrahydroquinoléine, et par conséquent la dinitro-

tétrahydroquinoléylurée est décomposée par la base d'après l'équation :

$$CO\begin{matrix}\diagup AzC_9H_8(AzO_2)_2 \\ \diagdown AzH_2\end{matrix} + H_2O = CO_2 + AzH_3 + C_9H_8(AzO_2)_2AzH.$$

Cette réaction qui est loin d'être quantitative quand on se sert d'une base pour la décomposition, donne la dinitrotétrahydroquinoléine en quantité presque quantitative, quand on emploie l'acide sulfurique concentré, dilué avec son égal volume d'eau. En chauffant la dinitrotétrahydroquinoléylurée avec cet acide sur un bain-marie, elle commence par se dissoudre, mais tout à coup a lieu un développement de gaz, et un corps jaune se précipite. Le gaz donne un précipité, quand on le dirige à travers l'eau de chaux et est par conséquent de l'acide carbonique ; le corps jaune, une fois cristallisé dans l'alcool, donne de magnifiques aiguilles jaunes, qui ont de nouveau le point de fusion 161°, et dont les analyses prouvèrent que c'était une dinitrotétrahydroquinoléine : $C_9H_8(AzO_2)_2AzH$.

I. 0.2421 gr. donnèrent 41.1 c.c. d'Az à 23°.5 press. 762 mm. à 0°.
II. 0.2312 „ „ 0.4102 gr. CO_2 et 0.0949 gr. H_2O.
III. 0.2028 „ „ 0.3586 „ „ „ 0.0781 „ „

Donc :	Trouvé.			Calculé pour	
	I.	II:	III.	$C_9H_8(AzO_2)_2AzH$	
	—	48.32	48.22	C	48.43
	—	4.55	4.28	H	4.04
	19.14	—	—	Az	18.83

Enfin la solution aqueuse qui reste après la filtration du corps jaune contient le sulfate d'ammonium, ce qu'on peut démontrer de la manière ordinaire.

Cette décomposition de la dinitrotétrahydroquinoléylurée par l'acide sulfurique dilué donne une explication du fait, que la dinitrotétrahydroquinoléine se trouve aussi entre les

produits qui sont formés par l'action de l'acide azotique sur la tétrahydroquinoléylurée, car en versant, comme il est indiqué, la solution dans l'acide sulfurique-azotique dans l'eau pour la séparation du dérivé nitré, il est évident qu'une partie sera décomposée de la manière décrite par l'acide dilué.

Il est donc démontré par cette investigation que, par l'action de l'acide azotique réel sur la solution de la tétrahydroquinoléylurée dans l'acide sulfurique, ce corps n'est pas attaqué comme la pipérylurée, dans laquelle le reste de l'urée est substitué par le groupe AzO_2, mais qu'il y a seulement substitution de deux atomes d'hydrogène par deux groupes AzO_2 qui sont entrés très probablement dans le noyau aromatique de la tétrahydroquinoléine.

Il me restait maintenant à examiner, comment le dérivé nitré se comporte en le traitant par l'acide azotique réel.

En portant ce corps dans un grand excès de l'acide azotique, et en refroidissant avec de la glace, l'acide prend une coloration pourprée, mais aucune autre réaction ne se manifeste. Quand on éloigne alors la glace, un développement régulier de gaz commence, et après quelque temps la solution est presque entièrement décolorée. En recueillant les gaz développés sur le mercure, il était facile de démontrer qu'ils se composaient de volumes presque égaux de Az_2O et de CO_2, et que la quantité des gaz recueillis était un peu plus grande que celle qui est exigée pour une molécule de CO_2 et de Az_2O sur une molécule du dérivé nitré.

Il me semble donc que la nitramine qui aurait dû prendre naissance d'après l'équation:

$$CO\begin{cases}AzC_9H_8(AzO_2)_2\\AzH_2\end{cases}+HAzO_3=CO_2+AzH_3+C_9H_8(AzO_2)_2Az.AzO_2$$

est encore plus instable que la nitropipéridine en présence de l'acide azotique, et qu'elle est immédiatement décomposée par cet acide. En versant la solution dans l'acide azotique sur des cristaux de carbonate de soude, couverts d'un peu

d'eau, rien ne se précipite et je n'ai pas réussi à isoler de cette solution aucun corps cristallisable.

Par suite de changement de position le temps me manque de poursuivre cette recherche, mais il me semble vraisembable que le chaîne pipéridique de la tétrahydroquinoléine se soit ouverte avec élimination de Az_2O, et qu'un dérivé aromatique ait pris naissance.

La dinitrotétrahydroquinoléine que j'ai obtenue par la décomposition de la dinitrotétrahydroquinoléylurée est le premier représentant des dérivés nitrés de la tétrahydroquinoléine. Peut-être la méthode, d'après laquelle elle est formée, pourrait être suivie pour la synthèse de corps analogues.

Un dérivé dinitré de la méthyltétrahydroquinoléine (Kaïroline de Königs) est obtenu en nitrant ce corps [1]).

Pour voir si la place des groupes nitro est la même dans la dinitrokaïroline et dans la dinitrotétrahydroquinoléine, obtenue par moi, j'ai tâché d'introduire le groupe méthyle dans ce dernier corps. Mais mes essais ont été vains: l'iodure méthylique ne réagit pas sur la dinitrotétrahydroquinoléine, comme il le fait immédiatement sur la tétrahydroquinoléine [2]), et je n'ai pas non plus atteint mon but en chauffant la dinitrotétrahydroquinoléine avec l'iodure méthylique en vase clos à 100°, même en ajoutant de l'alcool méthylique ou de la potasse caustique.

Cependant la dinitrotétrahydroquinoléine est bien une amine secondaire, car elle donne facilement avec l'azotite de potassium et l'acide sulfurique dilué une nitrosamine qui fond à 125°—127°, et qui donne la réaction de Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique.

C'est sans doute l'influence des groupes nitro qui s'oppose à l'introduction du groupe méthyle dans la dinitrotétrahydroquinoléine.

---

1) Feer et Königs, Berl. Ber. XVIII, 2388.

2) Hoffmann et Königs, Berl. Ber. XVI, 727.

Il y a encore une autre différence entre la tétrahydroquinoléine et son dérivé dinitré. Tandis que la combinaison de la tétrahydroquinoléine avec l'acide chlorhydrique réduit immédiatement une solution aqueuse de l'azotate d'argent, la dinitrotétrahydroquinoléine ne donne pas de réduction, ni en solution aqueuse, ni en solution alcoolique, dans laquelle elle est plus soluble, même en chauffant la solution.

Aussi envers d'autres oxydants la dinitrotétrahydroquinoléine est beaucoup moins sensible que la tétrahydroquinoléine. Avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique cette dernière donne aussitôt une coloration brune foncée; la dinitrotétrahydroquinoléine ne donne pas de coloration. M. Lellmann a indiqué[1]) que la transformation de la tétrahydroquinoléine en quinoléine, qui par d'autres oxydants n'est pas facile, est effectuée assez facilement par la nitrobenzine; la dinitrotétrahydroquinoléine n'est pas oxydée par ce corps, quand on les fait bouillir ensemble au réfrigérant ascendant. En chauffant les deux substances en tube scellé à 290°—300°, une masse noire fut obtenue, et en ouvrant le tube il a fait explosion.

C'est seulement en chauffant la dinitrotétrahydroquinoléine avec l'acide chromique ou avec le ferricyanure de potassium et la potasse caustique qu'on peut constater une oxydation, mais je n'ai pas réussi à isoler une dinitroquinoléine de cette solution, ainsi que je l'avais espéré pour pouvoir la comparer aux dinitroquinoléines déjà connues.

La place des groupes nitro dans la dinitrotétrahydroquinoléine reste donc jusqu'à présent inconnue.

Leide, Juillet 1891.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

1) Berl. Ber. XXII, 1390.

EXTRAITS.

Sur l'acide shikimique,

PAR M. J. F. EYKMAN [1]).

L'auteur avait déjà isolé ce corps il y a quelques années [2]) des fruits de l'Illicium religiosum, SIEB. (jap. Shikimi); il le rencontra plus tard dans les vrais fruits chinois de l'Illicium anisatum (plante qui fournit la badiane officinale). L'auteur se propose de faire connaître dans ce travail la constitution de ce composé (auquel il avait attribué la formule moléculaire $C_7H_{10}O_5$), en commençant du reste par faire une étude plus détaillée de quelques constantes physiques de ce corps à l'état libre et sous forme de sels.

L'acide shikimique se présente en aiguilles fines, exemptes d'eau; le point de fusion est à 184° et le poids spécifique 1.599 à 14°.

Pour la conductibilité électrique moléculaire μ_∞ on trouva (à 14.1°) la valeur 303, tandis qu'on calcula la constante C d'après la formule connue $C = \frac{m^2}{v(1-m)}$; on trouva $100\,C = 0.0071$.

1) D. Ch. Ges. 24, 1278 (1891).

2) Voir ce Recueil T. 4, 32 (1885) et T. 5, 299 (1886).

Une solution de 25.752 gr. par litre donnait avec l'eau de baryte pour la chaleur de neutralisation la valeur normale de 13.1 cal.

Pour le pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium on trouva la valeur — 246.3°, et pour le pouvoir rotatoire moléculaire la valeur — 429°. Le pouvoir rotatoire du sel d'ammonium est encore un peu supérieur. Dans les deux cas le pouvoir rotatoire augmente avec la concentration. Aussi l'auteur a-t-il étudié l'influence d'autres bases et de quelques acides quant à cette propriété physique.

L'auteur détermina pour quelques solutions de l'acide shikimique de concentration différente les indices de réfraction, notamment pour H_α, H_β et H_γ et la raie D du sodium. Il fit une étude détaillée de la forme cristalline du sel d'ammonium, et détermina dans la direction des trois axes optiques d'élasticité les indices de réfraction pour les raies H_α, H_β et D du sodium (voir l'original).

M. Eykman étudia ensuite les produits de décomposition par la chaleur de l'acide shikimique, et particulièrement ceux du sel de chaux, qui donne du phénol, produit qui se forme en vertu de l'équation suivante:

$$C_7H_{10}O_5 = C_6H_5 . OH + CO_2 + 2\ H_2O.$$

Avec les anhydrides des acides acétique, propionique et butyrique il y a formation d'éthers, qui furent titrés après saponification. Ces éthers se faisaient connaître comme produits de substitution de 3 H dans la molécule de l'acide shikimique par trois restes acides d'un de ces trois acides. L'auteur détermina le pouvoir rotatoire de ces éthers en le comparant à celui de l'acide shikimique libre, les circonstances étant d'ailleurs les mêmes.

L'acide shikimique étant monobasique d'après les sels étudiés, on peut l'envisager comme ayant la formule de structure:

$$C_6H_6 . 3\ OH . CO . OH.$$

L'éthérification du groupe carboxyle, tant de l'acide libre que de ces trois éthers, ne réussit pas d'une manière suffisante.

Avec de l'acide chlorhydrique ordinaire l'acide shikimique donne de l'acide p-oxybenzoïque; la formation de ce corps, qui offre un intérêt spécial, se laisse traduire par l'équation:

$$C_7H_{10}O_5 = C_6H_4 . OH . CO . OH + 2\ H_2O.$$

Traité en solution aqueuse avec de l'amalgame de sodium, l'acide shikimique semble fixer 2 H par molécule, ce qui résulte bien des analyses du produit d'addition libre, nommé acide hydroshikimique, et de son sel d'argent. L'auteur détermina de cet acide à l'état cristallisé le point de fusion (175° sans correct.), le poids spécifique (1.47 à 9°), les indices de réfraction, la conductibilité électrique moléculaire ($\mu_\infty = 323.8$ à 19°; 100 C = 0.0031), et le pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = -18.2°$). La plus grande partie pourtant de l'acide hydroshikimique se présente sous forme amorphe, ayant un pouvoir rotatoire beaucoup plus fort (environ 4 fois).

L'acide hydroshikimique sous ces deux formes se comporte envers l'acide chlorhydrique d'une manière analogue mais pas égale, en produisant de l'acide benzoïque:

$$C_6H_8 . 3\ OH . CO . OH = C_6H_5 . CO . OH + 3\ H_2O.$$

En solution aqueuse l'acide shikimique donne avec du brome un produit d'addition de la formule:

$$C_7H_{10}Br_2O_5 = C_6H_6Br_2 . 3\ OH . CO . OH;$$

l'acide shikimique étant régénéré avec du zinc et de l'acide acétique. De ce composé on détermina la forme cristalline et les mêmes constantes physiques que de l'acide shikimique. M. Eykman en a dérivé un corps de la formule $C_7H_9BrO_5$, nommé bromshikimolactone, formant avec de l'eau de baryte un composé de la formule $C_7H_{12}O_7$, cristallisant

et en partie amorphe; l'auteur considère ce dernier comme de l'acide dioxyhydroshikimique:

$$C_6H_6 . 5\,OH . CO . OH.$$

Ce corps, dont quelques constantes physiques sont déterminées de même, semble être dépourvu de pouvoir rotatoire.

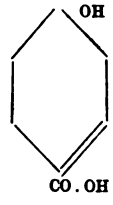
Enfin l'auteur termine son intéressant travail, avant de se déclarer pour une formule de structure plus détaillée, en comparant son acide shikimique $C_7H_{10}O_5$ avec l'acide quinique $C_7H_{12}O_6$ et le quinide $C_7H_{10}O_5$ (dérivé de l'acide quinique). Pour faciliter cette comparaison il en a déterminé de même quelques constantes physiques.

Quant à la constitution de l'acide shikimique, on l'avait déjà considéré, en vue de ses réactions, comme étant un corps aromatique de la formule de structure (voir plus haut):

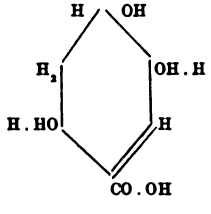
$$C_6H_6 . 3\,OH . OH.$$

La position de l'un de ces trois oxhydryles est connue par suite de la formation de l'acide p-oxybenzoïque (voir plus haut). La formation de produits d'addition avec de l'hydrogène et du brome fait prévoir une liaison double entre deux atomes de carbone ou une position para. La manière dont se comporte l'acide dibromshikimique envers le zinc et l'acide acétique (voir plus haut) rend assez probable, d'après l'auteur, que c'est un orthodibromide, d'où résulterait qu'il y a dans la molécule de l'acide shikimique une liaison double. Le dibromide étant une combinaison stabile, on ne saurait admettre que les deux autres oxhydryles alcooliques sont là où se trouve la liaison double. La partie de la molécule, sur laquelle on est d'accord, pouvant être représentée par: $C_6 . \overset{1}{OH} . CO . \overset{4}{OH}$, reste à savoir la position de la liaison double, celle des deux oxyhydryles nommés ci-dessus, et les six atomes d'hydrogène restants. Six isomères pourraient exister d'après la théorie. En se basant sur quelques propriétés chimiques, mais principalement sur la conductibilité électrique, M. Eykman en

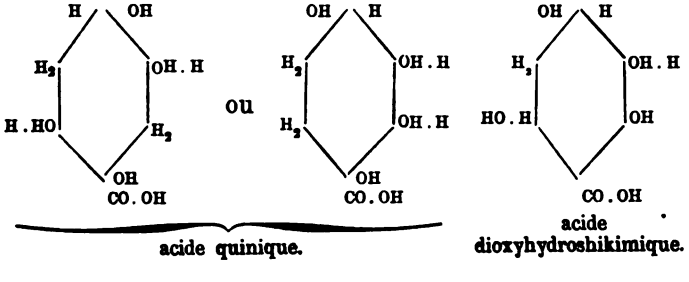
exclut trois (dont deux avec un α-oxyhydryle); restent trois isomères avec une liaison double α-β, la partie connue de la molécule $C_6 . \overset{1}{OH} . CO . \overset{4}{OH}$ étant donc à représenter ainsi:



D'après l'auteur on se rend compte d'une manière assez facile de la transformation de l'acide shikimique en acide p. oxybenzoïque avec élimination d'eau (2 H_2O sur la molécule), en donnant aux deux oxhydryles et aux six atomes d'hydrogène la position que voici:



Pour cette manière de voir il avance encore des arguments, tirés surtout de la conductibilité électrique (toujours en comparaison avec d'autres substances). Le même chemin est suivi, afin de donner une formule de structure pour l'acide dioxyhydroshikimique et l'acide quinique (voir l'original):



L'auteur espère pouvoir poursuivre l'étude, tant de l'acide shikimique que du quinide.

E. M.

Examen cryoscopique de solutions de sucre de canne,

PAR M. J. F. EYKMAN [1]).

La dépression du point de congélation fut déterminée avec des solutions aqueuses de sucre de canne, contenant de 0.4473 à 11.72 p. c. de matière. On trouva pour la dépression moléculaire une valeur de 19.9 à 23.3 (sans faire de correction pour le refroidissement initial au-dessous du point de congélation). Cette valeur par conséquent n'augmente pas avec le délayement, comme cela ressortirait des déterminaisons analogues de M. TRAUBE [2]); au contraire elle diminue un peu.

E. M.

La pression de vapeur du chlorure cuprico-potassique et de ses solutions,

PAR M. J. G. C. VRIENS [3]).

En 1877 Mr. O. LEHMANN publia une note [4]) sur la décomposition par élévation de température du sel double bleu

---

1) D. Ch. Ges. 24, 1783 (1891).

2) l. c. 24, 1321.

3) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences, Amsterdam, ROELOFSZEN en HÜBNER. 1890. Zeitschrift für physikalische Chemie, VII, 194 et suiv.

4) GROTH, Zeitschrift für Krystallographie, I. 102.

$CuCl_2 . 2 KCl . 2 H_2O$. Il croyait avoir trouvé que les produits formés étaient le chlorure cuivrique et le chlorure potassique, et que ces sels se combinaient de nouveau à une température plus basse pour former le sel double primitif.

Les recherches de M. W. Meyerhoffer [1]) prouvèrent cependant que les assertions de M. Lehmann n'étaient pas fondées, et que le sel en question se décompose au-dessus de 92°.4 en $KCl . H_2O$ et un nouveau sel double de couleur brunâtre $CuCl_2 . KCl$, tandis que, au-dessous de cette température, le sel double se forme de nouveau par la combinaison de ses produits de décomposition. Il constata en outre que déjà à partir de 56°.2 le sel double bleu se transforme en sel brun par le chauffage avec le chlorure cuivrique $CuCl_2 . 2 H_2O$, tandis que la réaction inverse a lieu au-dessous de cette température de 56°.2.

Les réactions réciproques dont nous venons de parler peuvent donc s'exprimer par les équations suivantes:

1) $CuCl_4K_2 . 2 H_2O \rightleftarrows CuCl_3K + KCl + 2 H_2O$.

2) $CuCl_4K_2 . 2 H_2O + CuCl_2 . 2 H_2O \rightleftarrows 2 CuCl_3K + 4 H_2O$.

Les températures de 92°.4 et 56°.2 indiquent les points de transition des systèmes formulés.

M. Meyerhoffer a encore exécuté des déterminations de la solubilité en regard des relations qui existent aux températures indiquées.

Or, M. Vriens a pris à tâche d'examiner les solutions saturées des divers sels sous le rapport de leur tension de vapeur saturée, et de même celle des sels cristallisés avec leur eau de cristallisation. Par là il a comblé une lacune laissée par M. Meyerhoffer quant à la connaissance exacte de ces réactions remarquables.

Dans ses recherches M. Vriens s'est servi de deux appareils divers, un pour les expériences au-dessous de 65° et un autre pour celles au-dessus de cette température.

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, III. 336; V. 97.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Le premier, plus simple dans sa construction, était un tensimètre différentiel, analogue à celui qu'avaient employé MM. VAN 'T HOFF et FROWEIN. La pression s'y mesurait par l'élévation d'une colonne de naphtaline monobromée dont l'emploi a été préconisé par M. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]). Le chauffage s'exécutait dans un bain-marie de HERWIG [2]) dont la température restait constante à $^1/_{10}$° près.

Dans le second appareil, servant au expériences exécutées de 65° à 100°, l'auteur employait au lieu de la naphtaline monobromée, du mercure. Cet appareil consistait en un tensimètre, présentant une combinaison de quatre appareils comme on les avait employés dans les expériences au-dessous de 65°. Seulement les réservoirs, servant à recevoir les divers sels à examiner, étaient situés au bas, ce qui était désirable par rapport à la manière dont on chauffait l'appareil. Les tiges de ces réservoirs sont soudées à diverses hauteurs au tube ascendant commun, destiné à recevoir le mercure. Cette construction permettait de faire consécutivement le vide dans les divers réservoirs. Le chauffage s'exécutait dans un bain-marie de HERWIG, quand il s'agissait de porter la température jusqu'à 85°; mais pour les expériences au-dessus de cette température on plaçait l'appareil dans un cylindre en verre, contenant un mélange bouillant d'alcool et d'eau en proportion définie, comme l'avait employé M. REICHER dans ses recherches sur le point de transition du soufre. Le cylindre en verre était fermé en dessous par un bouchon de caoutchouc, traversé par un cylindre creux en fer à fond élargi et servant à conduire la chaleur au liquide bouillant. Une couche de mercure servait à protéger le bouchon contre l'action délétère du liquide bouillant; ce dernier était, du reste, séparé du pied en fer par une couche d'amianthe. A la partie supérieure de l'appareil on avait adapté

---

1) Ce Recueil VIII, 48 (1889); Zeitschrift für physikalische Chemie, I. 249 (1887), IV. 31 (1889).

2) Voyez les expériences de M. FROWEIN, ce Recueil, VI. pag. 95 et 361.

de même un bouchon en caoutchouc; celui-ci était traversé par l'allonge d'un appareil à reflux, par le thermomètre et par un siphon en verre, servant à introduire le mélange d'eau et d'alcool. Le réservoir à la partie supérieure de l'appareil vide et contenant du chlorure zincique pour absorber les dernières traces de vapeur d'eau, aboutissait en dehors du cylindre.

Les résultats obtenus par l'auteur confirmèrent ses prévisions par rapport aux pressions de vapeur des divers systèmes examinés.

A 56°.1 on pouvait constater une pression égale pour les solutions saturées des systèmes suivants:

1) $CuCl_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$
2) $CuCl_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_3K$
et 3) $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_3K$,

tandis que la même pression se manifestait dans un mélange des sels $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_2 . 2 H_2O$ qui, à la température indiquée, se transformait en un mélange contenant les trois sels $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$, $CuCl_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_3K$.

Le même cas se présentait à 92°.4 pour les solutions saturées des systèmes suivants:

1) $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$ et KCl
2) $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_3K$
3) $CuCl_3K$ et KCl,

et pour le composé $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$ qui se transformait à la température indiquée en un mélange du sel nommé avec es compos és $CuCl_3K$ et KCl.

Tandis qu'on observe donc une certaine analogie entre les phénomènes qui se manifestent aux deux points de transition, il y a une différence caractéristique en ce que à 56°.1 les quatre pressions des divers systèmes se rangent en deux pressions identiques, dont l'une est valable pour les températures au-dessous et l'autre pour celles au-dessus de 56.°1, tandis que à 93°.3 les trois pressions, correspondant aux trois systèmes au-dessus de cette température, deviennent égales toutes les trois.

Au point de vue théorique il était important de pouvoir étudier les quatre systèmes instables au-dessous et au-dessus de 56°. L'auteur réussit en effet à en réaliser trois. Il échoua seulement en tâchant de maintenir au-dessus de 56° le mélange des sels $CuCl_4K_2 . 2 H_2O$, $CuCl_2 . 2 H_2O$ et $CuCl_3K$, parce que ce système se transforme trop subitement en un mélange de $CuCl_3K$ et $CuCl_2 . 2 H_2O$ (solution saturée et vapeur).

Enfin M. VRIENS s'est assuré que les valeurs des pressions s'accordaient avec celles qu'on peut calculer à l'aide de la formule

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} l. \frac{F_1}{F_2},$$

de même que M. FROWEIN a contrôlé ses résultats lors de ses recherches sur la pression de vapeur de quelques sels hydratés.

Pour obtenir les valeurs de Q l'auteur détermina la chaleur de dissolution des divers sels ou des divers mélanges de sels et, en se basant sur la loi de HESS, il en déduisit la chaleur de combinaison de l'eau de cristallisation.

A. C. O.

La tension de dissociation en rapport avec le degré de décomposition de la matière,

PAR M. J. L. ANDREAE [1]).

M. ANDREAE a fait plusieurs observations sur la dissociation de quelques sels hydratés et notamment du chlorure

1) Mémoire couronné, voyez: Nieuwe verhandelingen van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte te Rotterdam. Tweede reeks, derde deel, derde stuk. — Zeitschrift für physikalische Chemie, VII. 241 et suiv.

strontique, du sulfate cuivrique et du carbonate sodique.

Le but principal de ses recherches était de trouver une réponse à la question, si la tension de dissociation dépend d'une manière continue de la décomposition successive d'un sel hydraté [1]), même dans les limites d'un nombre défini de molécules d'eau, ou si, au contraire, cette tension présente des variations subites en rapport avec la formation de composés chimiques bien définis.

L'auteur s'est servi de deux méthodes différentes qu'il distingue par les dénominations de méthode statique et méthode dynamique. La première se base sur l'emploi d'un tensimètre, comme l'a employé M. FROWEIN. La seconde, inconnue jusqu'ici, est très simple en principe, mais permet cependant d'atteindre sans difficulté une exactitude satisfaisante et d'obtenir des résultats bien précis.

En voici le principe:

Quand on a un même sel à deux divers états d'hydratation et que les deux substances se trouvent séparées dans un espace limité et vide d'air, on observera deux phénomènes entièrement différents aux deux cas possibles à priori.

En général le sel le plus riche en eau en perdra une partie qui sera absorbée par la substance la moins hydratée. Or il est clair que, si la tension de dissociation change d'une manière continue jusqu'à ce que les deux sels soient arrivés au même état d'hydratation, la tension de dissociation dépendra d'une manière continue de la teneur en eau et par conséquent du degré de décomposition. Si, au contraire, le transport de vapeur d'eau cesse, quand les deux substances offrent encore une différence notable par rapport à leur état d'hydratation, on en tirera la conclusion que la tension de dissociation dépend d'une manière discontinue de l'état de décomposition.

---

1) Voyez à ce sujet les recherches de M. FROWEIN. Ce Recueil, VI. p. 114, sous 2).

A vrai dire, il ne sera pas strictement nécessaire de faire l'expérience dans le vide ou d'opérer à une température constante, pourvu que les deux sels subissent les mêmes variations.

Voyons maintenant comment l'auteur a mis en pratique ce principe. Il pèse deux petits matras à col assez large (Fig. 1), ayant une capacité d'environ 25 c.c. et contenant chacun le même sel à un état différent d'hydratation mais connu; il établit la communication entre ces deux réservoirs en introduisant les bouts de leurs cols dans un tube assez court et d'un diamètre un peu plus grand (Fig. 2), il ferme l'espace annulaire, laissé entre les deux parois circulaires, par un mélange de résine et de cire; enfin il serre

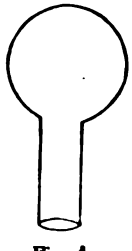


Fig. 1.

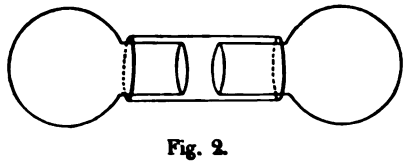


Fig. 2.

ce petit appareil dans un tiroir obscur, afin de le protéger contre des variations brusques de température. Après quelque temps il détache les deux matras en appliquant contre la paroi extérieure du tube connectif un couteau légèrement chauffé, afin de ramollir le ciment, il ferme les deux matras par des bouchons et nettoie soigneusement leurs cols. Il pèse les appareils pour constater le changement en poids, enfin il les unit de nouveau d'après la méthode décrite et les remet dans le tiroir. Sa méthode d'exclure l'air humide est excellente et préférable à l'emploi d'un anneau de caoutchouc.

En cas que l'auteur voulait faire des expériences dans le vide, il adaptait au tube connectif un tube transversal

qui permettait d'évacuer l'appareil par la pompe et de le fermer à la lampe (Fig. 3).

Les résultats, obtenus par M. ANDREAE, sont consignés dans l'aperçu suivant.

CHLORURE STRONTIQUE.

Application de la méthode dynamique.

Le sel du commerce fut purifié et cristallisé dans l'eau. Les échantillons contenant moins d'eau que 6 mol. furent obtenus par un chauffage ménagé.

1re *Expérience.* (Appareil contenant de l'air). Un matras,

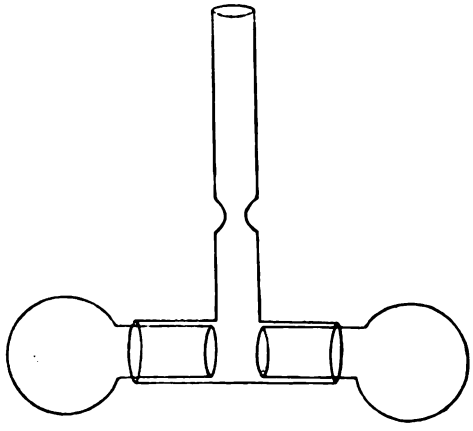


Fig. 3.

chargé d'un sel à 5.8 mol. H_2O, perdit en 19 jours 38 mgr. d'eau, quantité absorbée par le matras adjoint, contenant un sel à 1.65 mol. H_2O; pendant les 200 jours suivants il n'y avait plus de perte sensible. L'analyse des sels enfermés dans les deux boules montra que le matras A contenait après 219 jours du chlorure à 5.42 H_2O et le matras B du chlorure à 2,01 H_2O. Il découle de ce fait que le sel

strontique, quand il contient moins de 2 H_2O et est en présence d'un sel contenant 5—6 H_2O, absorbe de l'eau, jusqu'à ce que sa composition soit devenue égale à $SrCl_2 . 2 H_2O$ et que, après que cet état d'hydratation s'est établi, il ne prend plus aucune trace d'eau, bien qu'il soit en présence d'un sel à 5.42 H_2O.

Donc: la tension de vapeur de ces deux sels est la même.

2me *Expérience.* (Appareil contenant de l'air). Un appareil analogue à celui de l'expérience précédente, contenait dans le matras A du sel à 5.8 H_2O et dans le matras B du sel à 0.6 H_2O. Dans l'espace de 150 jours A avait perdu 191 mgr. en poids, tandis que B était devenu autant plus pesant. Dans l'espace des 150 jours suivants les deux matras n'avaient pas changé de poids. On constata par l'analyse que le sel à 0.6 H_2O s'était transformé en $SrCl_2 . 2.01 H_2O$ et celui du matras A en sel à 4.01 H_2O. De ce fait on tire la conclusion que la tension de vapeur de $SrCl_2 . 4 H_2O$ est égale à celle de $SrCl_2 . 2 H_2O$. Mais en outre il est évident que, la tension du sel à 5.42 H_2O et celle du sel à 2 H_2O étant égales, tous les sels, contenant moins de 6 et plus de 2 H_2O doivent exercer la même pression que le sel $SrCl_2 . 2 H_2O$.

En effet, des expériences directes prouvèrent que cette dernière conclusion est juste. L'auteur constata en outre qu'une légère élévation de température (jusqu'à 30°) ne portait aucun changement dans l'état des choses et que les expériences dans des appareils vides d'air donnaient les mêmes résultats que celles que je viens de décrire.

En résumant, on arrive à la conclusion que les observations de l'auteur, exécutées à des températures situées entre 10° et 30°, ont indiqué l'existence de deux hydrates définis seulement, c'est à dire celle de $SrCl_2 . 6 H_2O$ et de $SrCl_2 . 2 H_2O$.

L'observation suivante (faite avec un appareil vide d'air) prouve que, sous les mêmes circonstances qu'auparavant, il n'existe pas de composé $SrCl_2 . H_2O$.

Un sel à 2.6 H_2O, mis en présence de sel anhydre, perdit 0.6 H_2O, de sorte que ce dernier contenait 0.137 H_2O à la fin de l'expérience.

On serait dans l'erreur, si l'on voudrait déduire de là que la tension de vapeur d'un sel à $(2 + x)$ H_2O est égale à celle d'un sel à 0.137 H_2O. En effet il est évident que ce dernier sel doit être considéré comme un mélange de sel anhydre et de $SrCl_2 . 2 H_2O$.

Application de la méthode statique.

Les expériences exécutées suivant la méthode statique servaient surtout à prouver d'une manière directe que les tensions de vapeur, exercées par les sels plus ou moins hydratés, sont les mêmes, pourvu que la teneur en eau surpasse les deux molécules.

L'aperçu suivant montre clairement que c'est en effet le cas, même pour des intervalles de température assez considérables.

Tension de	$SrCl_2$	à	4.73	H_2O	=	Tension de	$SrCl_2$	à	4.30	H_2O	(25°—50°)
„	„	„	„ 5,30	„	=	„	„	„	„ 3.06	„	(25°—50°)
„	„	„	„ 5.76	„	=	„	„	„	„ 2.45	„	(17°—56°)
„	„	„	„ 4.88	„	=	„	„	„	„ 2.00	„	(17°—33°)

mais au contraire:

Tension de $SrCl_2$ à 4.60 H_2O > Tension de $SrCl_2$ à 1.46 H_2O.

Les déterminations directes des pressions exercées par un sel à 2.4 H_2O donnaient pour résultat que celles-ci variaient de 5.61 mm. à 19,86 mm. de mercure pour un intervalle de température compris entre 19°.7 et 37°.4.

Sulfate cuivrique.

Les recherches de M. Andreae sur le sulfate cuivrique, faites de la même manière que celles sur le chlorure strontique, menèrent au résultat que la tension de vapeur était la même pour tous les échantillons contenant 3 à 5 H_2O. Les

sels contenant de 1 à 3 H_2O ont une tension de vapeur moindre. Enfin, une pression plus faible encore se manifeste quand le sel contient moins d'une molécule d'eau.

Les expériences prouvent donc, pour les circonstances données, l'existence de trois hydrates définis, $CuSO_4 . 5 H_2O$, $CuSO_4 . 3 H_2O$ et $CuSO_4 . H_2O$.

Carbonate sodique.

Les expériences sur le carbonate sodique n'on pas été exécutées sur une échelle aussi étendue que celles sur les sels précédents. Elles confirment pourtant les conclusions tirées par l'auteur de ses résultats concernant la marche de la dissociation. Outre le sel à 10 H_2O il constata avec sûreté l'existence d'un hydrate $Na_2CO_3 . H_2O$. Il est probable qu'entre ces deux limites il y ait encore un hydrate à 6 ou 7 H_2O. En effet, ce fait semble ressortir des phénomènes observés pendant l'application de la méthode statique. Il reste encore quelque doute sur la limite où la pression du sel à 10 H_2O diminue tout à coup par la perte d'un nombre défini de molécules d'eau.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur une combinaison dérivée de l'acide tartrique,

PAR M. E. MULDER.

En dissolvant le disodium-tartrate d'éthyle dans du chlorure d'éthyle, il se forme un dépôt [1]). La partie liquide isolée par décantation, donne par évaporation de l'excès du chlorure d'éthyle, et traitée ensuite dans le vide partiel d'hydrogène un corps, qu'on nommera plus tard le produit soluble (étant soluble dans de l'alcool, de l'éther abs. et du chlorure d'éthyle). Le dépôt lavé à l'éther abs. donne un corps, qui sera appelé le produit insoluble (étant insoluble dans les sus-dits dissolvants). Le but principal de l'étude suivante est de faire connaître un composé dérivé du produit soluble, la première combinaison cristallisée qu'on ait vue se former de tous les produits principaux déduits du disodium-tartrate d'éthyle, et désignée comme pouvant servir de base pour l'étude du mécanisme de la réaction, savoir celle de la transformation

---

1) Voir ce Recueil T. 9, p. 250.

du disodium-tartrate d'éthyle sous l'influence du chlorure d'éthyle. On commencera cependant par donner une continuation de l'étude de quelques corps déjà mentionnés antérieurement, et surtout du composé dérivé tant du produit soluble que du produit insoluble en présence du chlorure d'éthyle sous l'influence du gaz chlorhydrique.

Analyses du produit insoluble. Rappelons, qu'on a suivi trois méthodes pour isoler ce produit, savoir:

a. la solution et le dépôt sont traités ensemble, privés de l'excès de chlorure d'éthyle, et extraits ensuite avec de l'éther abs.;

b. la solution et le dépôt sont versés ensemble dans de l'éther abs., la partie liquide est décantée, et le dépôt lavé à l'éther abs.;

c. la solution est décantée, et le dépôt épuisé avec de l'éther abs..

III (voir dans le Mémoire ultérieur I et II). Dans l'expérience en question, on a mélangé le produit de deux préparations, l'une faite d'après *b* et l'autre en suivant la méthode *c*, produisant ensemble environ 16 gr. de produit insoluble, résultant de $55 \times 1{,}315$ gr. de tartrate d'éthyle, $55 \times 0{,}29$ gr. de sodium et 55×6 gr. d'alcool pur (il fut chauffé jusqu'à et à 60°). A la fin de la préparation, avant l'évaporation de l'éther, le produit insoluble forme une masse gélatineuse, colorée en jaune-clair, après l'évaporation une masse assez dure et presque incolore.

Une quantité de 0,8849 gr. de matière donnait 1.1375 gr. de bioxyde de carbone et 0.2902 gr. d'eau (il ne fut pas mêlé intimement avec les chromates de plomb et de potassium);

0.7527 gr. produisait 0.0522 gr. de ClAg, contenant 0.0129 gr. de chlore (dosage fait par M. L. E. O. de Visser);

0.9436 gr. de matière laissait après calcination 0.4346 gr., donnant après un traitement avec de l'acide chlorhydrique, etc. 0.476 gr. de ClNa, contenant 0.18735 gr. de sodium (M. d. V.).

Calculé sur 100 p. cela correspond à

			Combinaison sans chlorure.
carbone	35.0	33.9 1.1 du chlorure d'éthyle	33.9
hydrogène	3.6	3.4 0.2 du chlorure	3.4
chlore	1.7		
sodium	19.9		19.9
oxygène	39.8		39.8
	100.0		97.0.

Calculé sur 100 gr., la combinaison sans chlorure d'éthyle contient par conséquent:

carbone	34.9
hydrogène	3.5
sodium	20.5.

IV. Les analyses suivantes ont rapport à une préparation de 35 petites préparations (voir plus haut) avec lesquelles on opérait simultanément, comme dans la préparation précédente. On chauffa de même jusqu'à et à 60°. La solution fut décantée du dépôt, qui étant lavé avec de l'éther abs. donnait environ 9 gr. du produit insoluble.

Une quantité de 0.9412 gr. de matière donnait 1.227 gr. de bioxyde de carbone et 0.3057 gr. d'eau (M. D. V.);

0.6382 gr. produisait 0.0371 gr. de ClAg, contenant 0.0092 gr. de chlore;

1.0328 gr. du produit donnait comme résidu après calcination 0.4724 gr., traité avec de l'acide chlorhydrique etc., donnant 0.5178 gr. de NaCl, contenant 0.2038 gr. de sodium (M. D. V.).

Calculé sur 100 gr. cela répond à:

			Combinaison sans chlorure:
carbone	35.5	34.6 0.9 du chlorure	34.6
hydrogène	3.6	3.4 0.2 du chlorure	3.4
chlore	1.4		
sodium	19.7		19.7
oxygène	39.8		39.8
	100.0		97.5.

Calculé sur 100 p. la combinaison sans chlorure d'éthyle contient donc:

carbone	35.4
hydrogène	3,5
sodium	20.2.

Voici les résultats d'analyses ultérieures [1]),

	I.		II.	III.	IV.
	a.	*b.*			
carbone	34.8	34.7	34.6	34.9	35.4
hydrogène	3.7	3.7	3.6	3.5	3.5
sodium	—	—	—	20.5	20.2.

La moyenne est par conséquent pour le produit insoluble:

carbone	34.9
hydrogène	3.6
sodium	20.3,

et celle du produit soluble [2]), abstraction faite de même du chlorure d'éthyle (calculé aussi en partant du chlore trouvé):

carbone	33.5
hydrogène	3.6
sodium	21.3.

Pour s'orienter, on fait suivre la composition du disodium-tartrate d'éthyle; de deux molécules de ce tartrate —

1) Voir ce Recueil. Tom. 9, pag. 261.

2) l. c. pag. 257.

1 (C_2H_5 . OH), ou d'un éther de l'acide tartryltartrique (inconnu); et de deux mol. de ce tartrate — 2 (C_2H_5 . OH) ou d'un éther de la quinone (inconnue) de l'acide tartrique:

	disod.-tartrate d'éthyle:	ce tartrate — 1 (C_2H_5 . OH):	ce tartrate — 2 (C_2H_5 . OH):
carbone	38.3	37.0	35.3
hydrogène	4.8	4.0	2.9
sodium	18.4	20.3	22.5.

Qu'on n'oublie pas, que les produits insoluble et soluble sont des combinaisons hygroscopiques; et que probablement des réactions secondaires auront lieu. Le produit soluble ne peut pas être purifié; c'est seulement le cas pour le produit insoluble en le traitant avec de l'éther abs..

Le produit insoluble envers de l'alcool pur. On ajouta à 1.6 gr. de ce corps 6 gr. d'acool pur, le tout dans un tube, scellé après. Au bout de plusieurs semaines la masse se colorait en jaune-clair, devenait gélatineuse, et était en partie restreinte dissoute en conservant la même couleur.

Sur le corps formé du produit soluble par le gas chlorhydrique.

III. La solution [1]) du produit soluble, dans du chlorure d'éthyle fut placée après la réaction sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et de la chaux; restait une masse gélatineuse, qui fut traitée avec de l'éther abs.. Ce liquide s'étant évaporé, il restait un liquide visqueux, coloré en jaune-rouge clair, difficilement soluble dans de l'eau (le tartrate d'éthyle se dissout très facilement), et donnant une coloration rouge-cerise avec le chlorure ferrique.

Une quantité de 0.7671 gr. de matière donnait 1.3145 gr. de bioxyde de carbone et 0.4347 gr. d'eau;

on fit encore un dosage de chlore avec de la chaux;

1) Voir ce Recueil, T. 9, p. 268.

partant de 0.2285 gr. du produit, il ne s'était pas formé de trace même de chlorure d'argent.

IV. On partait de la préparation d'un produit soluble, qui contenait 10.4 p. c. de chlore [1]). Une quantité de 5 gr. fut dissoute dans 40 gr. de chlorure d'éthyle, et décomposée par du gaz chlorhydrique, en refroidissant comme dans les expériences précédentes. En répétant l'expérience, la masse gélatineuse formée d'abord, comme auparavant, fut dissoute totalement en secouant de temps en temps, de sorte qu'il restait une masse tout-à-fait limpide, seulement un peu colorée en jaune-rouge. Avec l'eau de baryte on put se convaincre de l'élimination du bioxyde de carbone en suivant la méthode donnée auparavant [2]). La dite solution fut placée sous un exsiccateur, et on traita la masse diaphane restante de couleur jaunâtre avec de l'éther abs.. Comme dans l'expérience III il restait un corps paraissant être gélatineux étant imprégné avec de l'éther (voir plus loin sur du chlorure de sodium amorphe).

a. Une quantité de 0.2715 gr. de la matière extraite avec de l'éther donnait 0.4791 gr. de bioxyde de carbone et 0.163 gr. d'eau (M. d. V);

b. ayant séjourné quelque temps sous un exsiccateur 0.6393 gr. du produit donnait 1.1191 gr. de bioxyde de carbone et 0.3774 gr. d'eau (M. d. V.);

c. 0.6749 gr. de matière produisait 1.1854 gr. de bioxyde de carbone et 0.4005 gr. d'eau (M. d. V.);

d. 0.7391 gr. donnait 1.2905 gr. de bioxyde de carbone et 0.433 gr. d'eau.

e. Il restait de temps en temps, après la combustion, une petite quantité de matière noire dans les ampoules, c'est pourquoi on faisait encore un dosage en se servant d'une nacelle. Une quantité de 0.4415 gr. de matière produisait 0.7711 gr. de bioxyde de carbone et 0.2645 gr. d'eau.

---

1) l. c. pag. 264.
2) l. c. pag. 270.

On donne les résultats de ces analyses calculés sur 100 p., en y ajoutant les résultats de deux analyses (I et II) faites auparavant avec le produit soluble en le dissolvant dans de l'éther abs. et en le décomposant par de l'acide chlorhydrique [1]):

	I.	II.	III.	IV.				
				a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
carbone	46.3	48.2	46.7	48.1	47.7	47.9	47.6	47.6
hydrogène	6.5	6.5	6.3	6.7	6.6	6.6	6.5	6.7.

La moyenne de ces analyses est par conséquent:

carbone	47.5
hydrogène	6.5.

Le produit insoluble (dépôt) en présence de chlorure d'éthyle envers le gaz chlorhydrique. On partait environ de la même relation entre ce produit et le chlorure [2]) qu'en travaillant avec le produit soluble. Aussi la masse était placée dans un tube en ∪ et décomposée par du gaz chlorhydrique en refroidissant (le produit insoluble ne se dissout pas dans le chlorure d'éthyle, ce qui est bien le cas avec le produit soluble). Il se forme d'abord une masse gélatineuse, qui finit par se dissoudre d'une manière totale, avec élimination de bioxyde de carbone; tout comme c'est le cas pour le produit soluble (étant dissous pourtant dans le chlorure d'éthyle). C'est un argument de plus pour admettre, que les produits soluble et insoluble ont bien au fond la même structure.

La solution fut placée sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et de la chaux; restait une masse visqueuse légèrement colorée en jaune et parfaitement limpide. Traitée avec de l'éther abs., il restait du chlorure de sodium amorphe (voir plus

---

1) l. c. pag. 265.

2) Soit 5 gr. avec 36 gr. de chlorure d'éthyle (le produit insoluble employé contenait 35.5 p. c. de carbone; voir ce Mémoire pag. 174).

tard); la solution éthérée placée sous un exsiccateur laissait une masse sirupeuse plus ou moins colorée en rouge-brun.

a. Une quantité de 0.8578 gr. de matière donnait 1.4616 gr. de bioxyde de carbone et 0.47 gr. d'eau;

b. 0.469 gr. du même produit donnait 0.8073 gr. de bioxyde de carbone et 0.2586 gr. d'eau;

c. Ayant séjourné plusieurs semaines sous un exsiccateur, la masse était devenue sensiblement moins fluide; aussi la masse était-elle d'abord moins fluide que le composé dérivé du produit soluble.

Une quantité de 0.5473 gr. produisait 0.9613 gr. de bioxyde de carbone et 0.2955 gr. d'eau (il fut brûlé dans une nacelle; *a* et *b* en employant des ampoules).

Calculé sur 100 p. on a:

	a.	*b.*	*c.*	moyenne:
carbone	46.5	46.9	47.9	47.1
hydrogène	6.1	6.1	6.0	6.1.

Avec de l'eau il se sépare de même un corps huileux peu soluble, comme c'est le cas pour le dérivé du produit soluble. La solution aqueuse se colore aussi en rouge-cerise avec le chlorure ferrique, et produit avec de la phénylhydrazine de même une combinaison fluide.

Comparaison de la composition calculée du produit soluble et insoluble à l'état libre avec celle du composé dérivé avec du gaz chlorhydrique de ces deux produits. En partant quant au produit soluble de la moyenne des analyses (abstraction faite de chlorure d'éthyle), on a[1]):

carbone	33.5
hydrogène	3.6
sodium	21.3
oxygène	41.6
	100.0.

1) Voir ce Recueil, l. c. pag. 257.

En substituant le sodium par de l'hydrogène en raison des poids atomiques, on trouve pour le corps à l'état libre:

carbone	33.5
hydrogène 3.6 + 0.9 =	4.5
oxygène	41.6
	79.6

et calculé sur 100 gr. du corps à l'état libre:

carbone	42.0
hydrogène	5.6.

Plutôt que de comparer le corps dérivé du produit soluble par du gaz chlorhydrique avec ce corps à l'état libre, il serait à recommander de comparer le dérivé analogue du produit insoluble avec celui-ci calculé de même à l'état libre; car il y a plus de probabilité que ce produit soit chimiquement assez pur, par suite du traitement avec de l'éther abs. (le produit soluble n'étant pas à purifier jusqu'à présent). La moyenne des analyses avait donné pour la composition du produit insoluble [1]):

carbone	34.9
hydrogéne	3.6
sodium	20.3
oxygène	41.2
	100.0.

En substituant le sodium par de l'hydrogène en raison des poids atomiques, on trouve pour le composé à l'état libre:

carbone	34.9
hydrogène 3.6 + 0.9 =	4.5
oxygène	41.2
	80.6.

1) Voir ce Mémoire, pag. 174.

ou sur 100 gr. de la combinaison libre:

carbone	43.3
hydrogène	5.6.

Le résultat est par conséquent qu'on obtient:

	produit soluble:	produit insoluble:	dérivé avec HCl produit soluble:	dérivé avec HCl produit insoluble:
carbone	42.0	43.3	47.5	47.1
hydrogène	5.6	5.6	6.5	6.1.

L'élimination de bioxyde de carbone fait augmenter la teneur en carbone et en hydrogène. En supposant qu'il y ait seulement élimination de bioxyde de carbone, la relation entre le carbone (A), et l'hydrogène (B) de la combinaison primitive (étant supposée être libre), diminuée avec le carbone (x) éliminé (sous forme de bioxyde de carbone), doit être égale à la relation entre le carbone (a) et l'hydrogène (b) du composé formé; on a par conséquent l'équation:

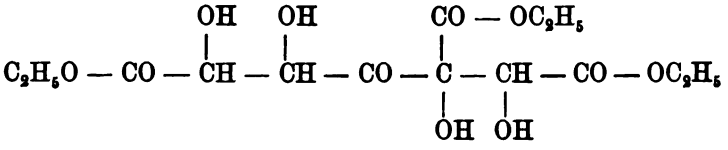
$$\frac{A - x}{B} = \frac{a}{b}.$$

En appliquant cette équation au produit soluble (à l'état libre) et à son dérivé avec du gaz chlorhydrique, on trouve pour la valeur de $x = 1{,}1$ $\left(\frac{42 - x}{5.6} = \frac{47.5}{6.5}\right)$; il y aurait donc élimination $\left(\frac{42}{1.1} = 38 \text{ environ}\right)$ de 1 C sur 38 C du composé primitif. Pour ce qui concerne le produit insoluble $\left(\frac{43.3 - x}{5.6} = \frac{47.1}{6.1}\right)$, on trouve ponr x une valeur qui ne pourrait être juste. Mais qu'on n'oublie pas du reste, que dès le commencement il peut y avoir substitution de Na par C_2H_5, de sorte que le produit soluble et de même le produit insoluble à l'état libre auraient une autre

composition, que celle qui a été supposée plus haut; et que le gaz chlorhydrique peut éliminer après, du groupe C_2H_5 en même temps que du bioxyde de carbone.

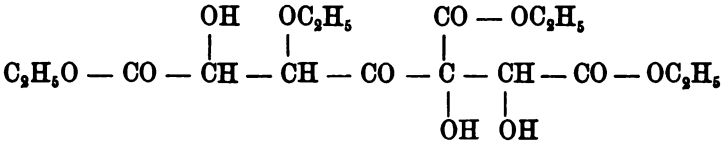
Laissons suivre, pour avoir quelques termes de comparaison, la composition de l'éther éthylique de l'acide tartryltartrique (inconnu jusqu'à présent), celle de l'éther éthylique de l'acide monéthyltartryltartrique (voir plus tard), et de l'éther éthylique de la quinone de l'acide tartrique (inconnue).

L'éther éthylique de l'acide tartryltartrique:



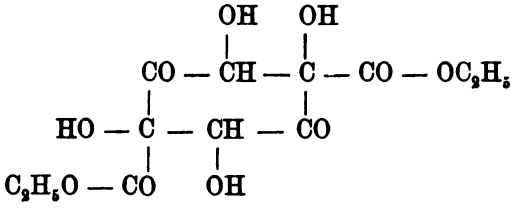
	exige:
carbone	45.9
hydrogène	6.0.

L'éther éthylique de l'acide monéthyltartryltartrique, soit:



	exige:
carbone	48.7
hydrogène	6.6.

et l'éther éthylique de la quinone de l'acide tartrique:



	exige:
carbone	45.0
hydrogène	5.0.

Il est encore prématuré de discuter maintenant amplement la structure chimique de nos produits (voir plus tard), mais la composition du pyruvate d'éthyle et du glycérate d'éthyle (dont la formation est du reste assez peu probable) ne semble pas répondre aux résultats d'analyse obtenus, car le pyruvate d'éthyle $CH_3 — CO — CO — OC_2H_5$ exige:

carbone	51.7
hydrogène	6.9,

et le glycérate d'éthyle:

carbone	44.8
hydrogène	7.5.

M. Böttinger [1]) a réalisé la formation de pyruvate d'éthyle (ce qu'on ignorait antérieurement [2])). Ce corps est liquide, distillant sous la pression atmosphérique à environ 130° (en se détruisant pourtant en partie); le corps dérivé avec du gaz chlorhydrique du produit soluble et insoluble ne se laisse pas même distiller dans le vide partiel. Admettre la formation de glycérate d'éthyle serait tout à fait arbitraire. Mais aussi les corps en question ne semblent pas répondre aux propriétés qu'une quinone, même de l'acide tartrique avec ses hydroxyles, semble rendre probable; et la formation de l'acide tartryltartrique reste comme étant la plus vraisemblable. Mais avant de tâcher de pénétrer plus avant dans cette question, on désire encore faire connaître quelques résultats d'expériences faites dans une autre direction.

Le disodium-tartrate d'éthyle combiné avec 1 mol. d'alcool sur 1 mol. du tartrate

---

1) Ber. D. Ch. Ges. Bd. 14, S. 317.

2) Voir ce Recueil. T. 9. pag. 269.

envers le chlorure d'éthyle. On avait travaillé jusqu'à présent autant que possible avec le tartrate privé d'alcool. En vue des produits obtenus et des résultats d'analyse [1]), on voulait tâcher d'éviter une décomposition partielle, en préparant ce corps combiné avec de l'alcool, soit 1 mol. d'alcool sur 1 mol. du tartrate. Dans ces circonstances on n'est pas obligé de chauffer jusqu'à et à 60° pour l'élimination presque complète de l'alcool; il suffit alors de chauffer jusqu'à et à 40° (comme toujours dans le vide partiel d'hydrogène); en supposant toutefois qu'on se prépare le tartrate en quantité relativement grande à la fois (car c'est alors que la masse est généralement assez compacte). Mais il s'agissait de savoir, si le tartrate avec 1 mol. l'alcool se laisse bien transformer sous l'influence de chlorure d'éthyle en présence d'une telle quantité d'alcool.

Les produits de la réaction furent analysés, ainsi que le disodium-tartrate d'éthyle servant de point de départ. On fait suivre les résultats obtenus, ainsi qu'une analyse du tartrate d'éthyle employé (préparé en quantité relativement grande à la fois, et non redistillé; autrement il pourrait être plus pur, ce qui exigerait du reste trop de temps), et encore une analyse (nouvelle) faite presque en même temps de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool, également comme terme de comparaison.

A. Une quantité de 0,7619 gr. de tartrate d'éthyle (non redistillée) donnait 1,2794 gr. de bioxyde de carbone et 0,4731 gr. d'eau;

B. 1,0478 gr. de disodium-tartrate d'éthyle, privé d'alcool, produisait 1,3967 gr. de bioxyde de carbone et 0,5111 gr. d'eau (il n'était pas intimement mêlé);

C. a. 0,8683 gr. de disodium-tartrate d'éthyle, contenant de l'alcool environ en proportion équimoléculaire, donnait

---

1) Voir ce Recueil T. 8, pag. 374.

1,2281 gr. de bioxyde de carbone et 0,4902 gr. d'eau (non mêlé intimement); voir la préparation un peu plus tard;

b. 0,7972 gr. du même produit donnait 1,1366 gr. de bioxyde de carbone et 0,4473 gr. d'eau (non mêlé intimement); voir plus haut.

Cela répond, calculé sur 100 p., à:

	A. tartrate d'éthyle:	*B.* disodium-tartrate d'éthyle sans alcool:	*C.* disodium-tartrate d'éthyle avec environ 1 mol. d'alc.:	
			a.	*b.*
carbone	45.8	36.4	38.6	38.9
hydrogène	6.9	5.4	6.3	6.2

La théorie exige pour:

	A.	*B.*	*C.*
carbone	46.6	38.3	40.5
hydrogène	6.8	4.8	6.1

On comprend, que *B* et *C* ne sauraient être en tout cas des produits purs, par suite de réactions secondaires, qui ne seront pas à éviter.

Une quantité de 35 × 1,315 gr. de tartrate d'éthyle, 35 × 0,29 gr. de sodium et 35 × 6 gr. d'alcool pur, furent transformés en disodium-tartrate d'éthyle combiné avec environ 1 mol. d'alcool, en travaillant dans des circonstances connues avec la différence seulement, qu'on ne chauffa que jusqu'à et à 40°. Le poids final était celui de 66,756 gr., la théorie exigeant 65,275 gr. (privé d'alcool il serait 55,125 gr.). A 64,6 gr. de ce produit fut ajouté 35 × 3 gr. de chlorure d'éthyle, le tout dans un tube, scellé après, comme à l'ordinaire. Après environ deux heures le tartrate était déjà dissous, grâce à la quantité d'alcool présente (en secouant pourtant de temps en temps). En revanche plusieurs jours s'écoulèrent avant que la transformation se manifestât par la formation d'un dépôt. On laissait à la transformation tout le temps nécessaire, soit environ quatre semaines (un anneau de caoutchouc indique à peu près la fin de la réaction, le

pôt n'augmente alors plus). La solution fut décantée (du pôt) ensuite dans un petit ballon mis à la trompe de pompe à mercure. La masse gommeuse formée pesait ,245 gr., réduite par échauffement à (20° à 36,115 gr.) ° à 28,885 gr. de produit soluble (cette opération igea environ 14 jours, en chauffant chaque jour trois ures; la dissociation exigeait beaucoup plus de temps et ne température plus élevée, qu'en travaillant avec le disoium-tartrate d'éthyle sans alcool).

Le dépôt fut traité avec de l'éther abs. jusqu'à l'épuisement; il restait 10,43 gr. du produit insoluble. La olution éthérée donnait encore 8.15 gr. de produit soluble. e produit soluble est bien le même que celui qui est formé vec du disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool; p. e. xposé à l'air humide, le produit est de même transformé en une masse gélatineuse, sans cristaux de tartrate neutre e sodium.

a. Une quantité de 1,0299 gr. de matière donnait 1,2635 gr. e bioxyde de carbone et 0,4053 gr. d'eau (il était mêlé ssez intimement);

b. 1,2094 gr. du même produit donnait 1,4801 gr. de bioxyde de carbone et 0,4748 gr. d'eau (mêlé intimement);

c. 0,6975 gr. produisait 0,3364 gr. de chlorure d'argent, contenant 0,08318 gr. de chlore.

Calculé sur 100 p. ces chiffres correspondent à:

	a.	*b.*	*c.*		Comp. sans chlorure.	Sur 100 p. sans chlorure.
carbone	33.4	33.4	—	25,4 comb. 8,0 du chlorure	25.4	32.4
hydrogène	4.4	4.4	—	2,7 comb. 1,7 du chlorure	2.7	3.4
chlore	—	—	11.9			
sodium et oxygène	50.3				50.3	
					78.4.	

La teneur en carbone est pas conséquent un peu plus basse, que c'est généralement le cas avec le produit soluble, dérivé de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool.

Le produit insoluble (dépôt) donnait les résultats que voici. Une quantité de 0.5754 gr. de matière donnait 0.7398 gr. de bioxyde de carbone et 0.1897 gr. d'eau.

0.4835 gr. du même produit donnait 0.0333 gr. de chlorure d'argent, contenant 0.0082 gr. de chlore.

Calculé sur 100 p. ces chiffres répondent à:

			Supposé exempt de chlorure.
carbone	35.0	33.9 comb. 1.1 chlorure	33.9
hydrogène	3.7	3.5 comb. 0.2 chlorure	3.5
chlore	1.7		
sodium et oxygène	59.6		59.6
	100.0		97.0

par conséquent sur 100 p.:

carbone	34.9
hydrogène	3.6,

ce qui coïncide (en partie bien fortuitement) avec la moyenne obtenue des analyses du produit insoluble dérivé de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool (voir pag. 174). Rappelons, que le produit insoluble aura plus de chance d'être relativement pur que le produit soluble, ce dernier n'étant pas à purifier jusqu'à présent, ce qui est bien le cas avec le produit insoluble, qui se laisse épuiser par de l'éther abs..

On a fait encore une étude du corps dérivé du produit soluble (dissous dans du chlorure d'éthyle) sous l'influence du gaz chlorhydrique. Une quantité de 11 gr. de ce produit soluble, partant de disodium-tartrate d'éthyle combiné avec 1 mol. d'alcool), fut dis-

soute dans 70 gr. de chlorure d'éthyle, et décomposée par du gaz chlorhydrique en excès. La masse, d'abord devenue gélatineuse, finissait par être tout à fait fluide; le chlorure de sodium restait par conséquent dissous comme dans des expériences antérieures (avec un produit soluble dérivé de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool) dans les mêmes circonstances. Étant placé sous un exsiccateur, le mélange restant fut traité plusieurs fois avec de l'éther abs.. Le chlorure de sodium se présente encore comme une masse gélatineuse (après évaporation de l'éther formant un corps amorphe avec une teinte légèrement jaunâtre, voir plus loin) comme dans les expériences précédentes (voir plus haut). Aussi la solution éthérée laissait une masse sirupeuse (soit environ 5.5 gr.) un peu colorée en rouge-brun.

Une quantité de 0.3874 gr. donnait 0.6847 gr. de bioxyde de carbone et 0.2352 gr. d'eau (la matière étant placée dans une nacelle), ce qui sur 100 p. répond à:

carbone 48.2
hydrogène 6.8.

Sur le chlorure de sodium amorphe [1]). En traitant la solution du produit soluble (de la préparation III [2])) dans le chlorure d'éthyle, avec du gaz chlorhydrique, il reste après l'évaporation de ce chlorure une masse gélatineuse, qui, traitée à plusieurs reprises avec de l'éther abs. laisse encore le chlorure de sodium sous forme d'une masse gélatineuse qui, placée sous un exsiccateur, donne un corps amorphe avec une légère teinte jaune.

Une quantité de 2.0702 gr. de cette substance donnait 0.3769 de bioxyde de carbone et 0.1411 gr. d'eau, ce qui correspond sur 100 p. avec:

carbone 4.9
hydrogène 0.7,

1) Voir ce Recueil, T. 9, pag. 268.
2) Voir ce Mémoire, pag. 172.

donc la teneur en carbone est un peu plus haute, que celle qui fut trouvée pour le corps, obtenu par décomposition d'une solution éthérée [1]) d'un produit soluble avec du gaz chlorhydrique. Le corps ne manifeste absolument rien d'une structure cristalline, en l'observant sous le microscope.

Partant du produit soluble d'une autre préparation (IV) [2]), et en travaillant de la même manière, en laissant seulement séjourner le chlorure de sodium plus longtemps avec de l'éther abs. (en tout cas plusieurs jours), on obtenait une substance amorphe, dont voici la composition.

1.2552 gr. donnait 0.1694 gr. de bioxyde de carbone et 0.0727 gr. d'eau; par conséquent sur 100 p. contenant:

carbone 3.7
hydrogène 0.6.

Le produit insoluble [3]), divisé dans du chlorure d'éthyle et décomposé par du gaz chlorhydrique etc., donne de même du chlorure de sodium amorphe.

Une quantité de 0.7696 gr. de matiére donnait 0.1158 gr. de bioxyde de carbone et 0.0526 gr. d'eau, donc sur 100 p. correspondant à:

carbone 4.1
hydrogène 0,8.

Le chlorure de sodium amorphe contient dans les cas précédents encore une quantité de matière étrangère relativement notable. On comprend, que le chlorure de sodium à l'état pur ne saurait exister sous une forme amorphe; mais on tâchait de réduire cette quantité de matière étrangère à un minimum. Après le traitement avec de l'éther abs. (savoir le corps [4]) déduit de disodium-tartrate d'éthyle combiné avec 1 mol. d'alcool), le chlorure de

1) Voir ce Recueil, T. 9, pag. 267.
2) Voir ce Mémoire, pag. 173.
3) Voir ce Mémoire, pag. 173.
4) l. c., pag. 182.

sodium amorphe fut épuisé avec de l'alcool abs. ordinaire. Dans ces circonstances il reste pourtant une masse demi-fluide, probablement par suite de l'eau faisant partie de l'alcool, qui placée sous un exsiccateur laisse un corps amorphe incolore, ayant plus ou moins l'aspect de craie. Une quantité de 1.1122 gr. de cette matière donnait 0.0212 gr. de bioxyde de carbone et 0.0211 gr. d'eau, ou sur 100 p.:

carbone 0.5
hydrogène 0.2.

Méthode pour avoir des sels cristallisables en état amorphe. Au lieu de décomposer les produits soluble et insoluble en présence de chlorure d'éthyle avec du gaz chlorhydrique, on pourrait se servir du gaz bromhydrique, iodhydrique, de l'hydrogène sulfuré etc., peut-être aussi d'acides tels que l'acide acétique, etc., et probablement se procurer de cette façon beaucoup de sels, ordinairement cristallisés, à l'état amorphe (supposé toujours, que le chlorure de sodium offre dans les cas cités vraiment le caractère amorphe). En poursuivant ce chemin de même dans d'autres directions, on trouverait certainement des faits assez curieux. Il ne saurait être question ici d'entreprendre de telles expériences; qu'il suffise d'avoir fixé l'attention sur un sujet, qui semble bien digne d'intérêt.

Le produit soluble dissous dans du chlorure d'éthyle envers le bioxyde de carbone. En faisant passer ce gaz en excès dans cette solution, il ne se présente pas de précipité. Après évaporation la masse restante ne se distingue pas, comme il semble, du produit primitif. Mais cette réaction est encore à poursuivre. Saturé d'eau, ce gaz ne donne non plus de précipité; aussi cette réaction doit être étudiée plus amplement.

Les produits soluble et insoluble en solution aqueuse ou alcoolique envers quelques sels.

Produit soluble. En laissant séjourner une solution aqueuse du produit soluble, soit 1.7 gr. dans 10 gr. d'eau, il ne se forme pas de précipité avec une solution aqueuse de

sulfate, acétate ou chlorure cuivrique,
sulfate ou acétate de zinc. et de
chlorure mercurique.

La solution ne semble être précipitée non plus par de l'azotate d'argent (seulement il y a formation de chlorure d'argent). Au contraire elle est précipitée par du chlorure de calcium et de même par de l'acétate de plomb.

Un cristal de sulfate de cuivre placé dans la dite solution aqueuse ne donne non plus de précipité, et un cristal de sulfate ferreux (et un peu d'huile d'olive pour empêcher l'oxydation par l'air) provoque seulement une coloration en rouge-brun.

En solution alcoolique le produit soluble n'est pas précipité par une solution alcoolique d'acétate ou de chlorure cuivrique ($+ H_2O$), d'acétate de zinc ($+ 3 H_2O$), d'acétate de plomb ($+ 3 H_2O$) et d'azotate d'argent (soit en quantité relative exprimée par Ag sur Na). La dernière solution se colore pourtant graduellement en rouge-brun, en finissant par déposer un corps de cette couleur. En revanche la solution alcoolique du produit soluble est précipitée par une telle solution de chlorure de calcium.

Produit insoluble. Une solution aqueuse, récemment préparée ou ayant séjourné, n'est pas précipitée par du chlorure cuivrique (soit 0.5 gr. du corps dissous dans 3 gr. d'eau, et 0.327 gr. de chlorure cuivrique dans 2 gr. d'eau), mais on observe une effervescence assez marquée (par suite d'un dégagement de bioxyde de carbone). On ne fit pas l'expérience avec d'autres sels.

En ajoutant au produit insoluble une solution alcoolique de chlorure cuivrique, il se forme une combinaison cuivrique amorphe, insoluble dans de l'alcool.

Le produit soluble en solution alcoolique envers quelques sels *en présence d'eau.* Quand la solution alcooliqué du produit est mêlée avec de l'eau, et qu'on y ajoute immédiatement une solution aqeuse

d'acétate de plomb,
de chlorure mercurique,
de sulfate, d'acétate ou de chlorure cuivrique,
de sulfate ou d'acétate de zinc,
d'azotate d'argent, et
de chlorure de calcium,

il se forme un précipité. Avec de l'azotate d'argent, il se présente une masse volumineuse, étant décomposée sous l'influence de la lumière en produisant un miroir métallique (et de même du chlorure d'argent).

Au lieu de suivre la méthode donnée plus haut, on peut dissoudre le sel dans l'eau, et y ajouter la solution alcooliqué du produit soluble; ou encore (voir plus loin) mélanger les solutions alcooliques du produit soluble et du sel, et puis verser ce mélange dans de l'eau.

Il faut travailler d'ailleurs dans des circonstances assez déterminées. P. e. en partant de 3 gr. du produit soluble dissous dans 25 gr. d'alcool, et en versant cette solution dans 100 gr. d'eau et presque en même temps celle d'environ 3 gr. de sulfate de zinc dissous dans 50 gr. d'eau (par conséquent en relation exprimée par Zn et 2 Na), toute la masse se prend en gelée après quelque temps, en se changeant partiellement en une combinaison cristalline (la plus grande partie étant dissoute) en séjournant.

Étude spéciale de la combinaison cuivrique.

En dissolvant 2.6 gr. de produit soluble dans 25 gr. d'alcool abs. ord. et en ajoutant cette solution à celle de 5 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 50 gr. d'eau (répondant à la relation exprimée par Cu et Na), il se forme un précipité qui, lavé à l'eau, et placé après sous un exsiccateur, laisse un produit d'un vert clair, se faisant connaître sous le microscope comme étant cristallisé et composé d'aiguilles prismatiques.

En versant la dite solution alcoolique du produit soluble dans 100 gr. d'eau et en y ajoutant la solution aqueuse du sulfate de cuivre, il se présente encore un précipité qui (lavé à l'eau et placé sous un exsiccateur) a bien l'air d'être cristallin sans toutefois se présenter sous le microscope comme étant cristallisé. Le rendement est pourtant dans ces deux cas sensiblement le même, soit environ 0.1 gr. sur 1 gr. du produit primitif; par conséquent il est assez limité, ce qu'on tâchait d'améliorer. Dans ce but, on ajouta à la solution alcoolique du produit soluble une solution d'éthylate de sodium, dans une relation exprimée par Na et Cl (en supposant que la molécule contienne du chlorure d'éthyle, et pas de chlorure de sodium), et on versa ce liquide dans la solution aqueuse du sulfate de cuivre (Cu sur Na). Le composé insoluble formé a pourtant plutôt une couleur vert-bleuâtre, et se distingue par son insolubilité dans l'alcool (voir plus loin).

Dans une autre expérience la solution alcoolique du produit soluble (on avait pris de l'alcool pur) additionnée d'éthylate de sodium (relation de même Na et Cl), avait séjourné quelques mois dans un tube scellé. Un corps cristallin s'était déposé, c'était bien du chlorure de sodium, et la masse s'était graduellement colorée en rouge-brun et était devenue plus ou moins visqueuse. Traitée avec du sulfate de cuivre dans des circonstances décrites, il se forme encore un précipité, mais d'une couleur vert-sale et qui est insso-

luble dans de l'alcool; aussi ce chemin n'est donc pas à suivre.

Le rendement de la combinaison cuivrique cristallisée pourrait être agrandi en m é l a n g e a n t les solutions alcooliques du produit soluble et du sel de cuivre, dans ce cas p. e. du chlorure cuivrique $CuCl_2$ ($+ H_2O$). Une quantité de 3 gr. du produit soluble fut dissoute dans 24 gr. d'alcool abs. ordinaire, et le chlorure cuivrique, dont on faisait varier la quantité relative, fut dissous dans 12 gr. d'alcool; ces solutions furent mélangées d'une manière intime, et pour toute sécurité ce mélange filtré, et versé ensuite dans 50 gr. d'eau.

Le composé cuivrique cristallin se présente immédiatement en partant d'une relation exprimée par Cu et 4 Na (prenant pour point de départ le dosage de sodium du produit soluble); aussi dans ce cas toute la masse devient plus ou moins gélatineuse. Après une demi-heure de repos, le précipité fut filtré, lavé à l'eau, puis on débarassa la masse volumineuse de l'eau en la plaçant entre du papier à filtre; le corps fut mis ensuite sous un exsiccateur. Le rendement est donné ci-dessous, en partant de quantités relatives différentes de chlorure cuivrique ($+ H_2O$) exprimées en gr. et calculé pour 3 gr. de produit soluble:

quantité de chlorure cuivrique:	rendement en combinaison cuivrique cristallisée:
1.707 gr.	0.314 gr.
1.053 „	0.53 „
0.853 „	0.565 „
	0.59 „
	0.57 „
	0.653 „
	0.56 „
	0.661 „
0.653 „	0.529 „
0.427 „	0.15 „

La quantité de 1.707 gr. correspond avec la relation donnée par Cu et 2 Na pour 3 gr. de produit soluble; par conséquent celle de 0.853 gr. répond à Cu et 4 Na, et 0.427 gr. chlorure cuivrique à Cu et 8 Na.

Il résulte de ce qui précède, que le rendement en combinaison cuivrique cristallisée est déterminé par un maximum et un minimum de la quantité de chlorure cuivrique employée.

La réaction et la présence de l'eau. Pour que la réaction puisse se réaliser, il faut bien la présence de l'eau. Il était intéressant de changer encore les circonstances. P. e. si l'on ajoute graduellement de l'eau à la solution alcoolique du produit soluble avec du chlorure cuivrique, en travaillant d'ailleurs dans les mêmes circonstances (on prenait Cu sur 4 Na), le rendement est à peu près le même.

On plaça le mélange de la solution alcoolique du produit soluble et du chlorure cuivrique sous un exsiccateur. La combinaison cuivrique cristallisée ne se dépose pas alors, et il ne reste, après l'évaporation de l'alcool, qu'une masse amorphe, de couleur verte, soluble dans de l'alcool, et ne cédant pas de matière en quantité notable à l'éther abs.. Traité avec de l'eau, il y a formation de la combinaison cuivrique cristallisée, mais en quantité relativement moindre.

Sur la quantité relative de chlorure cuivrique employée. La solution alcoolique du produit soluble a une réaction alcaline. En y ajoutant une solution alcoolique de chlorure cuivrique dans la relation exprimée par Cu et 8 Na, la réaction est encore alcaline, ce qui n'est pas le cas avec la relation Cu et 4 Na.

Admettons une fois, que dans le produit soluble le chlore ne soit pas présent sous forme de chlorure d'éthyle, comme on le supposait jusqu'à présent, mais combiné avec du sodium en formant du chlorure de sodium ClNa; ou, ce qui revient pour notre but au même, qu'il se forme du chlorure de sodium ClNa au moment même de la réaction avec de l'eau.

Pour la composition moyenne du produit soluble on avait trouvé [1]):

carbone	34.3
hydrogène	4.5
chlore	10.5
sodium	17.2
oxygène	33.5
	100.0.

En supposant, que le chlore est combiné avec du sodium ou se combine en présence d'eau avec ce métal, il ne reste que 17.2 — 6.8 = 10.4 p. c. de sodium disponible, car 10.5 p. de chlore exigent 6.8 p. de sodium. Cette quantité de 10.4 p. de sodium exige 34.3 p. de chlorure cuivrique pour la formation de chlorure de sodium, ou sur 1 gr. du produit soluble 0.343 gr. de chlorure cuivrique ($CuCl_2 + H_2O$), par conséquent sur 3 gr. de ce produit 0.343 gr. $\times$ 3 = 1.029 gr. de ce cel cuivrique. C'est cette quantité de chlorure cuivrique, qui coïncide tant soit peu avec celle qui donne le maximum de rendement. Il reste pourtant à élucider, pourquoi la production du composé cristallisé reste tellement inférieure à celle qu'exige la théorie.

Le but qu'on se proposait en traitant le produit soluble et p. e. le chlorure cuivrique en solution alcoolique (soit séparément, soit mélangés) avec de l'eau, était d'abord, de tâcher d'éviter de cette façon la saponification, qui serait, pour ainsi dire, totale, en dissolvant le produit soluble comme tel dans de l'eau (et surtout en laissant séjourner cette solution); et ensuite, de réaliser ainsi la formation d'une combinaison cristallisée (et pure). Il semble bien, qu'on a atteint ce but, sauf la quantité relativement restreinte de la combinaison cristallisée qui se forme.

Composition et propriétés de la combinaison cuivrique cristallisée. L'analyse était

1) Voir ce Recueil. T. 9, pag. 257.

faite généralement avec un produit préparé en partant de la relation exprimée par Cu et 4 Na. En suivant la méthode avec de la chaux, le composé fut trouvé être exempt de chlore.

I. Une quantité de 0.299 gr. du composé laissait par calcination 0.0522 gr. d'oxyde cuivrique. En traitant le résidu avec de l'eau en chauffant, l'eau décantée n'accusait pas de réaction alcaline et non plus de réaction sur le chlore (avec de l'azotate d'argent). Séchée et calcinée de nouveau, la quantité de l'oxyde cuivrique restait la même à savoir 0.0522 gr., contenant 0.0416 gr. de cuivre.

II. Une quantité de 0.4317 gr. de matière d'une autre préparation donnait 0.6618 gr. de bioxyde de carbone et 0.2137 gr. d'eau.

III. Le produit d'une troisième préparation fut recristallisé dans de l'alcool chaud. Une quantité de 0.3432 gr. de matière donnait 0.5241 gr. de bioxyde de carbone et 0.1749 gr. d'eau. Une quantité de 0.4167 gr. donnait 0.0725 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.0579 gr. de cuivre.

IV. Le liquide mère de III fut placé sous un exsiccateur et la masse après évaporation fut traitée avec de l'éther abs. en chauffant, et le produit ainsi recristallisé. Une quantité de 0.364 gr. donnait par calcination 0.0632 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.0505 gr. de cuivre (M. d. V.).

Calculé sur 100 gr. ces résultats s'accordent avec:

	I	II	III	IV
carbone	—	41.8	41.6	—
hydrogène	—	5.5	5.7	—
cuivre	13.9	—	13.9	13.9

On trouvait pour le cuivre[1]) la valeur en deux décimales ainsi:

	13.91	—	13.89	13.86.

1) Dans un Mémoire suivant on reviendra sur le dosage du cuivre.

La combinaison cuivrique est presque insoluble dans de l'eau, même en chauffant. Elle est soluble dans l'alcohol abs. ordinaire et l'éther abs., surtout en chauffant; et relativement plus soluble dans l'alcool que dans l'éther. La solution alcoolique est précipitée par de l'eau.

Le corps peut cristalliser de l'alcool et de l'éther en cristaux relativement grands, sous forme d'aiguilles prismatiques biréfringentes, d'une belle couleur vert clair. Placés sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et même avec du sodium, l'éclat des cristaux reste le même.

En chauffant, le composé fond, mais avec décomposition; le point de fusion est environ à 136°, mais il est assez difficile à déterminer. L'éclat des cristaux ne change pas au dessous de cette température. En fondant, la couleur verte change en une couleur verte plus foncée et sale; il se forme aussi des gouttelettes d'un liquide avec réaction acide et une odeur particulière. La masse traitée après refroidissement avec de l'alcool chaud, donne une solution un peu colorée en vert sale; en un mot, la molécule est bien décomposée.

La solution alcoolique et éthérique du composé est colorée en rouge-cerise par une solution aqueuse de chlorure ferrique, la combinaison colorée étant détruite par de l'acide chlorhydrique et de la soude caustique.

Pour faire connaître davantage le composé, on l'a traité avec une lessive de soude, le corps étant mis dans de l'eau. La couleur verte devient alors d'un vert-bleu, mais il n'y a pas de formation de solution colorée en bleu. Comme on sait, le tartrate neutre de cuivre se dissout dans une lessive de soude avec une couleur bleue très vive.

Aussi a-t-on fait un mélange de monosodium-tartrate d'éthyle et de chlorure cuivrique en solution alcoolique, donnant une solution de couleur bleue très intense (en prenant une relation exprimée par 2 Na et Cu). En versant cette solution dans de l'eau, la couleur bleue ne change pas d'une manière sensible; il se forme un peu

d'un précipité, qui du reste disparaît après quelque temps.

Il est à remarquer, que le composé cuivrique en question offre assez de ressemblance avec le dérivé cuivrique de l'acétylacétate d'éthyle[1]) et du diacétylacétate d'éthyle[2]):

$$(CH_3 . CO . CH . CO . OC_2H_5)_2\ Cu = (C_6H_9O_3)_2\ Cu =$$
$$= C_{12}H_{18}O_6Cu \text{ et } [(CH_3 . CO)_2 . C . CO . OC_2H_5]_2\ Cu + 2\ H_2O$$
$$\text{(eau de crist.)} = (C_8\ H_{11}O_4)_2\ Cu + 2\ H_2O = C_{16}H_{22}O_8\ Cu +$$
$$+ 2\ H_2O = C_{16}H_{26}O_{10}\ Cu \text{ (voir plus loin).}$$

Ces combinaisons cuivriques sont aussi solubles dans de l'alcool (la seconde combinaison privée de l'eau de cristallisation). Le composé premier a de même une couleur verte, au contraire le second (avec l'eau de crist.) a une couleur bleue (perdant l'eau de crist. sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique).

Le composé cuivrique (dérivé du disodium-tartrate d'éthyle) est insoluble dans une solution aqueuse de chlorure cuivrique (sans et avec du chlorure de sodium). Décomposé par une lessive de soude, le cuivre de ce composé est éliminé (voir plus haut); le liquide filtré se colore en rouge-cerise par du chlorure ferrique en excès (on l'a observé surtout après la filtration du ferrid-hydroxyde formé); le cuivre est par conséquent bien substitué par du sodium.

Divisé dans de l'eau, le composé cuivrique est décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué, et le tout se dissout. Le composé à l'état libre (savoir comme éther) semble donc être soluble dans de l'eau; la solution rendue alcaline avec de la soude, et filtrée de la combinaison cuivrique insoluble formée, forme aussi avec du chlorure ferrique en

---

1) Voir: LIEBIG'S An. der Chem. Bd. 188, 269 (1877); Hand. d. Org. Chem. v. BEILSTEIN (1886), Bd. I. S. 540; DICT. WURTZ, Supplém. art. acétylacétique (éther) p. 30.

2) l. c. BEILSTEIN, S. 611; LIEBIG'S An. der Chem. Bd. 226, 214 (1884).

excès la même coloration caractéristique rouge-cerise (de même surtout visible après avoir filtré de nouveau).

Formule empirique de la combinaison cuivrique. Les produits de diverses préparations, relativement différentes (non cristallisés, recristallisés d'alcool et d'éther), ont donné sensiblement les mêmes résultats (voir p. 196). En partant de quelques données quant à la relation du carbone et du cuivre, p. e. celles qui suivent:

carbone	41.8
cuivre	13.9

on a en divisant par les poids atomiques:

$$\frac{41.8}{11.97} = 3{,}492; \quad \frac{13.9}{63.3} = 0.219;$$

le quotient $\frac{3.492}{0.219}$ est égal à 15.94; de sorte qu'il y aurait seize atomes de carbone (C_{16}) sur un atome de cuivre (Cu).

Pour l'oxygène on trouve O_{11}, tandis que l'hydrogène pourrait être H_{24}. La formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ ($C = 11.97$; $O = 15.96$; $Cu = 63.3$) exige:

	trouvé.	calculé.
carbone	41.8; 41.6	42.1
hydrogène	5.5; 5.7	5.3
cuivre	13.9; 13.9; 13.9	13.9.

En partant du dosage de cuivre (13.9) qui est des plus simples, et en admettant 1 Cu dans la molécule, on trouve pour le poids moléculaire:

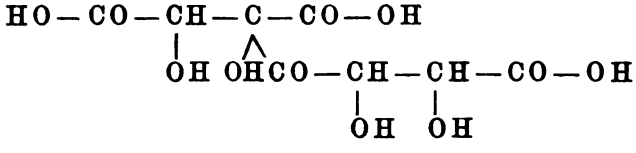
$$M = \frac{(100 - 13.9) \times 63.3}{13.9} + 63.3 = 391.37 + 63.3 = 454.67;$$

et la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11} = 454.38$.

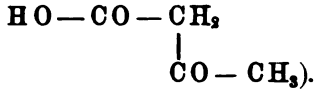
Considérations théoriques préliminaires concernant la formule de structure

du composé cuivrique. N'ayant à sa disposition pour le moment qu'une quantité relativement restreinte de ce corps (le rendement en étant assez limité), on a cru assez intéressant de discuter la formule de constitution, avant de réaliser les réactions décisives, qui doivent être faites plus tard. Comme on va le voir, il y a lieu de supposer en se basant sur des arguments qui suivent ci-dessous, que la combinaison cuivrique est un dérivé simple de l'acide tartryl-tartrique (inconnu), à savoir du monéthyl-monocuprum-tartryltartrate d'éthyle. L'acide tartryl-tartrique étant à considérer comme un dérivé de l'acide tartrique par substitution de 1H d'un groupe CH par le groupe d'une molécule d'acide tartrique —OH (savoir —CO—CH(OH)—CH(OH)—CO—OH);

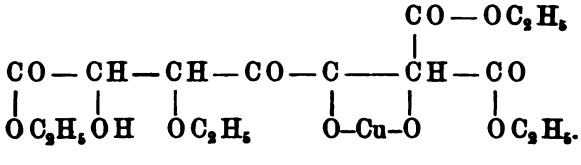
on a par conséquent pour la formule de l'acide tartryl-tartrique:



(comme p. e. l'acide acétylacétique qui doit être considéré comme dérivé de l'acide acétique, le groupe substituant étant ici $CH_3.CO.OH$—OH, on a donc:



Le composé en question pourrait être constitué ainsi (voir plus haut);



Faisons suivre cette formule de quelques arguments:

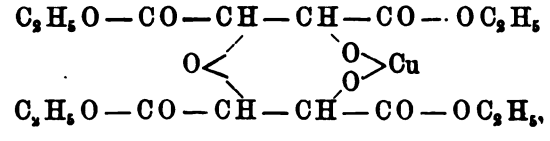
1°. Quant à la formule dite empirique, on ne saurait en proposer une autre en vue des données analytiques; aussi le poids moléculaire calculé répond parfaitement à cette formule, prise comme moléculaire.

2°. Le nombre d'atomes d'oxygène, savoir O_{11}, peut correspondre à un dérivé simple (un éther, etc.) de l'acide tartryltartrique, supposé toutefois, que la combinaison ne possède pas d'eau de cristallisation, ce qui est en harmonie avec les faits observés.

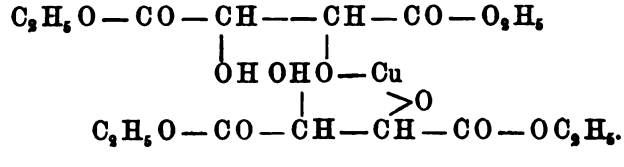
Au contraire, le nombre d'atomes de carbone est un autre qu'exige la formule de l'acide tartryltartrique, ce nombre étant C_{14} (la quinone exige C_{12}) au lieu de C_{16} comme le veut notre formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$.

3°. Par la réaction avec le chlorure ferrique et le mode de formation, la probabilité est très grande qu'on ait affaire à une combinaison cétonique. Le composé pourrait être par conséquent un dérivé éthyl-métallique de l'acide tartryltartrate d'éthyle.

4°. Il est à remarquer que la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ répond aussi à ce qu'exige un dérivé direct de l'acide tartrique:



mais ce tartrate ne donnerait probablement pas la coloration en rouge-cerise avec le chlorure ferrique. Aussi la formation d'un tel composé serait très difficile à expliquer. En tout cas on a fait connaître la réaction du monosodium-tartrate d'éthyle avec le chlorure cuivrique (voir plus haut p. 197), afin de se fonder autant que possible sur des faits. Il doit y avoir formation ici de la combinaison:



5°. La couleur verte de notre corps en question rend en quelque sorte probable, que le cuivre se trouve dans la partie relativement acide de la molécule, sans se trouver pourtant dans les groupes carbonyles (car dans ce cas on devrait admettre, qu'une saponification a eu lieu et l'on a trouvé, qu'il ne se forme pas alors de combinaison cuivrique cristallisée insoluble dans l'eau); voir la formule p. 200.

6°. La transformation d'un OH seulement en OC_2H_5 tandis qu'un autre OH reste intact, s'expliquerait peut-être par le fait, que le produit, dit produit soluble, contient probablement dans sa mol. une quantité de chlorure d'éthyle [1]) à exprimer par $1\frac{1}{2}\,C_2H_5Cl$. On traitera cette question ci-dessous.

7. En partant de la composition de la combinaison cuivrique cristallisée p. e. de l'analyse suivante:

carbone	41.8
hydrogène	5.5
cuivre	13.9
oxygène	38.8
	100.0.

la combinaison libre aurait la composition suivante (2 H sur Cu):

carbone	41.8
hydrogène 5.5 + 0.44 =	5.94
oxygène	38.8
	86.54.

Par conséquent calculé sur 100 p.:

		la formule du monéthyltartryltartrate d'éthyle exige:
carbone	48.3	48.7
hydrogène	6.8	6.6.

1) Voir ce Recueil, T. 9, pag. 256.

Le corps dérivé du produit soluble et insoluble avec le gaz chlorhydrique offre bien quant à la composition quelque ressemblance, car la moyenne [1]) de la composition de ce corps dérivé du produit soluble est (voir pag. 180):

carbone	47.5
hydrogène	6.5

et du produit insoluble [2]):

carbone	47.1
hydrogène	6.1.

Mais ajoutons, qu'avec ce corps (dérivé du produit soluble et insoluble) on n'a pas réussi à obtenir avec le chlorure cuivrique la combinaison cristallisée et insoluble. En supposant, que la composition de ce corps répondît à la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$, on ajouta à la solution alcoolique celle d'éthylate de soude (soit 4 Na) et celle de chlorure cuivrique en employant Cu sur 2 Na (on a observé toutefois plus tard, que cette relation ne donne pas le maximum en combinaison cuivrique, en partant du produit soluble). Il y a pourtant élimination de bioxyde de carbone dans cette réaction avec du gaz chlorhydrique, ce qu'on n'a pas observé jusqu'à présent en décomposant le produit soluble avec du chlorure cuivrique, quoiqu'il en soit bien ainsi en traitant le produit insoluble avec une solution alcoolique de chlorure cuivrique. Qu'on n'oublie pas aussi, que sous l'influence du gaz chlorhydrique en excès, l'éthoxyle alcoolique C_2H_5O pourrait bien se transformer partiellement en HO, ce qui est le cas aussi avec le groupe $CO . OC_2H_5$, devenant dans ce cas $CO . OH$ (la formation de bioxyde de carbone serait alors assez facile à expliquer).

Afin de connaître l'influence de la présence du groupe

---

1) Voir ce Mémoire, p. 177.

2) l. c. p. 178.

C_2H_5, on fait suivre la composition du tartryltartrate d'éthyle:

carbone	45,9
hydrogène	6.0.

Moment de l'introduction du groupe éthyle C_2H_5. En supposant, que la combinaison cuivrique cristallisée soit du monéthyl-monocuprum-tartryltartrate d'éthyle, la question peut être posée, dans quelle phase de la réaction le groupe C_2H_5 serait-il introduit. Le produit dit insoluble est, pour ainsi dire, exempt de chlore, et pourtant ce produit, étant supposé être à l'état libre (voir p. 180) contient même moins de carbone et d'hydrogène que ne l'exige le tartryltartrate d'éthyle (voir p. 181). Quant au produit dit soluble, on ne saurait dire dès à présent, si le chlore s'y trouve sous forme de chlorure d'éthyle ou sous celle de chlorure de sodium. La ressemblance en composition des dérivés, tant du produit soluble que de celui dit insoluble avec du gaz chlorhydrique pourrait faire soupçonner, que le chlore se trouve dans la molécule du produit soluble comme chlorure d'éthyle. Mais comme on l'a déjà observé, le gaz chlorhydrique élimine peut-être partiellement le groupe C_2H_5 de l'éthoxyle alcoolique C_2H_5O (on suppose dans ce cas, que le chlore se trouve sous forme de chlorure de sodium); et du carboxéthyle $CO.OC_2H_5$, lequel groupe se trouve per se tant dans le monéthyltartryltartrate d'éthyle que dans ce tartrate sans introduction du groupe C_2H_5 dans la partie alcoolique. Ce qu'on sait pourtant assez bien, c'est, que la combinaison cuivrique cristallisée (insoluble) ne se forme pas sans l'intervention de l'eau (voir p. 191). Il se peut par conséquent, que sous l'influence de l'eau il y ait substitution de Na par H (dans la partie alcoolique de la molécule), et que le NaOH formé, avec du C_2H_5Cl substitue une partie de H du OH alcoolique par le groupe C_2H_5.

Le produit soluble en solution alcooli-

que envers l'eau. En ajoutant à une solution, p. e. de 3 p. du dit produit dans 25 p. d'alcool abs., de temps en temps de l'eau en quantité restreinte, et en laissant séjourner chaque fois la masse, presque le tout se prend en gelée. Ce résultat s'accorde avec le fait déjà mentionné, à savoir, que le produit soluble, comme tel, exposé à l'air humide, se transforme en une masse gélatineuse. Aussi ce produit traité avec de l'eau seul, soit 1.5 p. avec 5 p. d'eau, forme en partie une masse gélatineuse, que se dissout pourtant après quelque temps.

L'eau de baryte envers le produit soluble et insoluble et les corps formés par le gaz chlorhydrique avec ces produits. Ces quatres substances donnent en solution aqueuse avec de l'eau de baryte un précipité amorphe (comme c'est p. e. le cas avec l'acide pyruvique).

Le tartrate d'éthyle mélangé avec 4 (C_2H_5ONa) sur 1 mol.. Cette expérience fut encore répétée, comme on voulait avoir plus de certitude quant à la formation ou non d'une combinaison à chaîne fermée, la formation d'une dicétone (quinone) pouvant être favorisée par la présence d'un excès d'éthylate de soude. On partait de 2×0.29 gr. de sodium, 1,319 gr. de tartrate d'éthyle et 2×6 gr. d'alcool pur, le tout dans un petit ballon, rempli après avec de l'hydrogène, comme à l'ordinaire. Aussi l'alcool fut évacué d'abord à la température ordinaire, puis on éleva graduellement la température en ayant soin de la tenir constante chaque fois pendant environ trois heures.

Voici le résultat:

température:	poids:	remarques:
30°	5.834 gr.	masse liquide épaisse;
40°	3.158 „	masse solide, ayant une teinte jaune clair;
60°	2.558 „	la teinte est restée sensiblement la même;

température:	poids:	remarques:
100°	2.12 gr.	la teinte jaune est devenue plus intense;
150°	1.725 „	la teinte est plutôt jaune-rougeâtre;
200°	1.709 „	la teinte est environ la même.

La masse fut traitée avec de l'alcool abs. ord.. Il restait un corps de couleur jaune-rougeâtre, qui fut dissous dans de l'eau et décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué. Une substance d'une odeur toute particulière est mise en liberté, mais pas la moindre trace d'un corps insoluble (d'une quinone). On peut bien admettre, que la molécule soit tout à fait détruite.

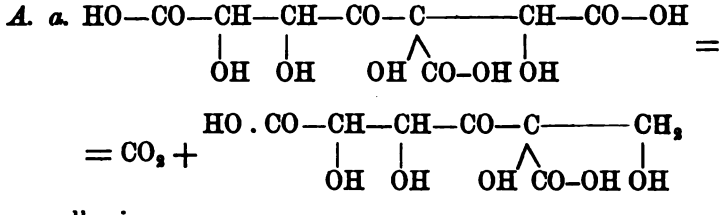
Combinaisons qui dérivent probablement de l'acide tartryltartrique. Comme p. e. l'acide acétylacétique peut former:

A. $CH_3-CO-CH_2-CO-OH = CO_2 + CH_3-CO-CH_3$, et

B. $CH_3-CO-CH_2-CO-OH + H_2O = CH_3-CO-OH + CH_3-CO-OH$,

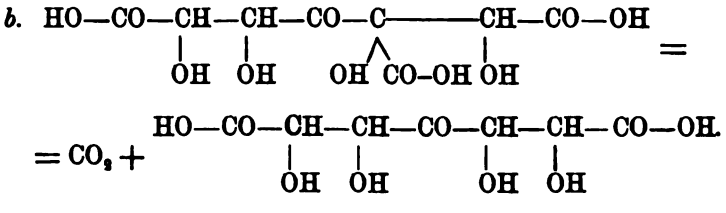
de même l'acide tartryltartrique pourrait provoquer les réactions suivantes:

A. a.

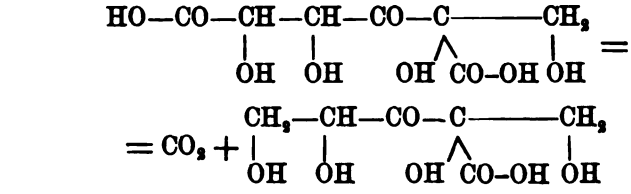


ou celle-ci:

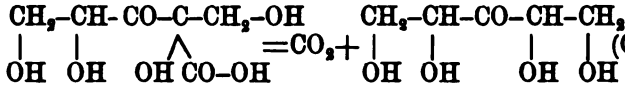
b.



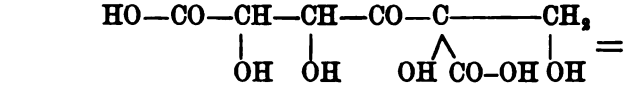
Le corps formé p. e. dans la réaction *a* peut faire naître le composé suivant:



et celui-ci à son tour :

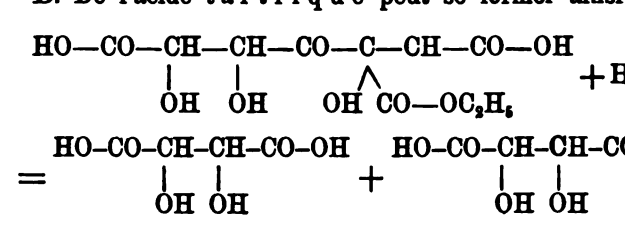


Mais le composé formé dans la réaction *a* pourrait donner aussi :



ce corps pourrait bien être transformé en une glucose.

B. De l'acide tartrique peut se former ainsi :



RÉSUMÉ.

Des résultats qui ont été exposés dans ce Mémoire, on peut déduire les conclusions suivantes :

1. De nouvelles analyses furent faites du produit dit

insoluble[1]) et de même du produit dit soluble[2]), dérivés tous deux du disodium-tartrate d'éthyle (soit exempt d'alcool, soit combiné avec 1 mol. d'alcool) par du chlorure d'éthyle. La conclusion est encore celle du Mémoire précédent, c'est à dire, que la composition semble être la même, en supposant toutefois qu'on fasse abstraction de la teneur en chlorure d'éthyle (à calculer en prenant pour base le chlore trouvé). Le produit insoluble présente un corps presque incolore, qui a plus de probabilité d'être pur, pouvant être lavé avec de l'éther abs.; le produit soluble, formant un corps coloré en jaune-clair, au contraire n'est pas à épurer, étant soluble dans les dissolvants ordinaires, même dans le chlorure d'éthyle.

2. Une étude plus spéciale fut faite du composé dérivé tant du produit soluble que de l'insoluble (dans le premier cas dissous, dans le second cas dévisé dans du chlorure d'éthyle) avec du gaz chlorhydrique[3]). Du bioxyde de carbone est éliminé. Les corps formés, se présentant comme des liquides épais, semblent avoir au fond la même composition. Ils sont exempts de chlore. Le bioxyde de carbone ne donne pas de précipité avec le produit soluble dissous dans de l'alcool[4]).

3. On a fait encore une étude plus détaillée du chlorure de sodium formé dans la dite réaction. Même sous le microscope, il n'y a rien à voir d'une structure cristalline, et ce sel par excellence doit par conséquent être régardé comme étant amorphe, quand il est formé ainsi. Traité avec de l'alcool abs. ordinaire (ayant été extrait d'avance avec de l'éther abs.), ce sel reste encore comme masse amorphe, mais prenant plus ou moins l'aspect de craie, ne contenant alors que des traces de carbone et d'hydrogène[5]).

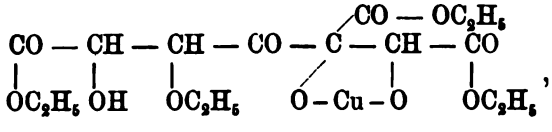
---

1) Voir ce Mémoire pag. 172, 186.
2) l. c. pag. 185.
3) l. c. pag. 175, 177, 186.
4) l. c. pag. 189.
5) l. c. pag. 187.

Cette méthode étant modifiée un peu, est peut-être susceptible d'être généralisée, afin de se procurer beaucoup de sels, ordinairement cristallisés, à l'état amorphe [1]).

4. On a donné quelques réactions concernant le produit, soluble et insoluble en solution aqueuse ou dissous (ou divisé), dans de l'alcool envers plusieurs sels [2]).

5. Une étude plus spéciale a été faite avec le chlorure cuivrique [3]). En solution alcoolique le produit soluble ne donne pas de précipité avec le chlorure cuivrique dissous dans de l'alcool. Mais ce mélange étant versé dans de l'eau (le but étant de cette opération, d'éviter la saponification) [4]), il se dépose un corps, qui peut cristalliser en aiguilles prismatiques d'une belle couleur de vert-clair, soluble dans de l'alcool et de l'éther abs., presque insoluble dans de l'eau. Dissous dans de l'alcool ou divisé dans de l'eau, ce corps donne avec le chlorure ferrique une coloration en rouge-cerise. Les analyses répondent à la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$, et ce corps pourrait être, aussi d'après la synthèse, du mono-éthyl-cuprumtartryltartrate d'éthyle [5]), p.e.:



mais c'est du reste encore à démontrer.

6. Le produit soluble, dissous dans de l'alcool, donne à la longue, en ajoutant de temps en temps une quantité restreinte d'eau, et en laissant après chaque addition séjourner, une masse gélatineuse [6]).

---

1) l. c. pag. 189.
2) l. c. pag. 190.
3) l. c. pag. 192.
4) l. c. pag. 195.
5) l. c. pag. 199, 200.
6) l. c. pag. 205.

Dissous dans de l'eau, le produit soluble et celui dit insoluble, de même que le composé dérivé de ces deux produits avec du gaz chlorhydrique, donnent avec l'eau de baryte[1]) une combinaison insoluble.

Le tartate d'éthyle traité avec 4 (C_2H_5ONa) sur 1 mol., semble être tout à fait décomposé [2]) en chauffant dans le vide jusqu'à et à 200°.

7. Une solution alcoolique de monosodium-tartrate d'éthyle donne avec une solution de chlorure cuivrique un liquide coloré en bleu (2 Na sur Cu) sans former de précipité cuivrique, que ne se dépose non plus, quand on verse la liqueur dans de l'eau [3]).

8. La conclusion générale des recherches faites jusqu'a présent, rend assez probable, que le disodium-tartrate d'éthyle traité avec le chlorure d'éthyle, ne fasse pas ressortir de dicétone (quinone), mais seulement une monocétone, à savoir l'acide tartryltartrique. L'étude poursuivie de ce composé monocétonique, pourrait faire ressortir quantité de combinaisons intéressantes [4]).

On se propose de revenir prochainement dans un Mémoire ultérieur sur ce sujet, et de poursuivre l'étude de la transformation dont est susceptible le disodium-tartrate d'éthyle sous l'influence du chlorure d'éthyle.

---

1) l. c. pag. 205.
2) l. c. pag. 205.
3) l. c. pag. 201.
4) l. c. pag. 206.

Utrecht, le 28 Décembre 1891.

Nouvelles recherches sur les dinitrosacyles,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Il y a quelques années j'ai trouvé que par l'action de l'acide azotique p. s. 1. 4 sur la p-tolylméthylcétone il se forme une combinaison $C_{18}H_{14}Az_2O_4$, identique avec le prétendu β-nitrocymène de M. FITTICA. La structure peut être exprimée, d'après mes recherches, par la formule

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . CO . C = Az - O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_3 . C_6H_4 . CO . C = Az - O. \end{array}$$

Elle était le premier représentant d'une nouvelle classe de composés organiques pour laquelle on proposa le nom de „dinitrosacyles" [1]; la combinaison mentionnée était donc le di-p-tolyldinitrosacyle.

Depuis ce temps quelques autres représentants de cette

---

1) J'ai choisi ce nom, parce que M. STAEDELER a proposé celui de „phénacyle" pour le reste $C_6H_5 . CO . CH_2$—. Or, dans $CO . CH_2$— sont remplacés les deux atomes d'hydrogène par nitroso. Quoique ce nom me semble à présent moins heureux, parce qu'on désigna il y a quelque temps par „acyle" autre chose que $CO . CH_2$— du phénacyle de M. STAEDELER, je propose de conserver le nom une fois donné, jusqu'à ce que le groupe $\begin{array}{l} C = AzO \\ | \qquad\quad | \\ C = AzO \end{array}$ ait obtenu une dénomination rationelle.

classe ont été obtenus. Voici un tableau de ceux qui ont été préparés jusqu'à présent.

Nom.	Formule.	Point de fusion.	Auteur.
Diphényldinitrosacyle	$C_{16}H_{10}Az_2O_4$	87°	HOLLEMAN B. 20, 33 B. 21, 28
Di-p-totyldinitrosacyle	$C_{18}H_{14}Az_2O_4$	125°	„ R. 6, 60 B. 20, 33
m-Dixylyldinitrosacyle	$C_{20}H_{18}Az_2O_4$	107°—108°	CLAUS J. pr. (2) 492.
Dianisyldinitrosacyle	$C_{18}H_{14}Az_2O_6$	139°	GATTERMANN B. 23, 12
Di-p-éthoxyldiphénylène-dinitrosacyle	$C_{20}H_{18}Az_2O_6$	131°	HOLLEMAN; voy. ci-dessous

Le dianisyldinitrosacyle, étant seulement préparé par M. GATTERMANN, a été soumis par moi à un examen plus détaillé, que l'on trouve ci-dessous.

Les propriétés chimiques qui caractérisent les dinitrosacyles sont les suivantes:

1. Par l'action des alcalis caustiques on en obtient facilement les acides correspondants. Ainsi de $(R.\ CO.CAzO)_2$ on gagne l'acide R. CO . OH. Les alcalis commencent par les dissoudre avec une couleur jaune, et de cette solution des acides minéraux précipitent les acides organiques.

2. L'acide sulfurique les dissout facilement avec une couleur rouge-brun. En diluant cette solution avec de l'eau, les acides R. CO . OH sont précipités, et la coloration disparaît.

3. En les traitant avec de l'aniline ou ses homologues (toluidine, etc.), on obtient l'anilide (le toluide, etc.) de l'acide correspondant $R.\ COAzHR_1$ et des combinaisons complexes, bien crystallisées.

On voit donc, que la liaison carbonique $CO—CH_3$ des cétones, dont les dinitrosacyles sont formés, est beaucoup affaiblie par l'introduction du groupe nitroso. C'est là une preuve nouvelle pour la règle générale, que la liaison carbonique devient plus faible, à mesure que plus de radicaux acides sont combinés avec un même atome de carbone.

Par la réduction avec de la poudre de zinc et de
le acétique, les dinitrosacyles perdent leur azote, et
transformés en dicétones (1.4) (R. CO . $CH_2)_2$. C'est là une
ion analogue à celle de la combinaison $\begin{array}{c} C_6H_5 . C = AzO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C = AzO \end{array}$
M. Koreff [1]), qui donne par réduction du dibenzyle [2]).
En faisant bouillir un dinitrosacyle avec de l'acide
hydrique concentré, il se forme l'acide R. CO . OH, et
acide oxalique, de l'ammoniaque et de l'hydroxylamine.
Outre les cétones, on peut préparer les dinitrosacyles
isonitrosocétones R. CO . CH = AzOH par oxydation.
ais que j'ai décrit cette réaction, on a reconnu qu'elle
plus générale. Ainsi M. Scholl [3]) a trouvé, indépendam-
; de mes recherches, que la benzaldoxime C_6H_5 . CH =
H donne par oxydation la combinaison mentionnée ci-
is de M. Koreff.

---

squ'ici je n'ai obtenu des dinitrosacyles que des mé-
étones aromatiques. J'ai cependant fait plusieurs ten-
es pour les préparer de méthylcétones de la série grasse.
connaît les recherches de M.M. Chancel [4]), Chiozza [5]),
idt [6]) et d'autres concernant l'action de l'acide azotique
des cétones grasses, d'où résulte, qu'il se forme dans
conditions de petites quantités de dinitroalkylènes.
Hell et Kitrosky [7]) ont encore trouvé, qu'on obtient

---

3. **19**, 183.
auwers et V. Meijer, B. **21**, 805.
3. **22**, 1593.
. **52**, 296; **64**, 331; C. r. **86**, 1405.
. r. **35**, 797.
3. **5**, 600.
3. **24**, 985.

dans ces réactions des nitriles. Il était donc peu vraisemblable qu'on réussirait à isoler des dinitrosacyles par l'action directe de l'acide azotique sur des cétones grasses. C'est pourquoi j'ai essayé de les préparer en changeant d'abord les cétones en isonitrosocétones, et en traitant celles-ci avec de l'acide azotique. J'ai opéré ainsi sur l'isonitrosoacétone $CH_3 . CO . CH = AzOH$, et l'isonitrosométhyl-n-hexylcétone préparées selon la méthode de M. Claisen [1]). Mais encore je n'ai pu constater avec certitude la formation d'un dinitrosacyle.

L'isonitrosométhyl-n-hexylcétone n'ayant pas encore été préparée auparavant, j'en donne ici la description. Je l'ai obtenue avec un rendement satisfaisant par la méthode mentionnée. En pressant les cristaux bruts entre du papier à filtre, et en les cristallisant dans de l'éther, qui les dissout très-facilement, on gagne une belle cristallisation de la combinaison pure.

Dosage de l'azote:

0.2060 gr. donnèrent 16.3 c.M³. d'azote à 18° C., et press. bar. 764 m.M.

	Calculé pour $C_8H_{15}AzO_2$	Trouvé
Az	8.92	9.19.

Le point de fusion fut trouvé à 59°. En oxydant la combinaison avec de l'acide azotique, on obtient de l'acide caproïque, comme le prouve l'analyse de son sel d'argent:

0.2047 gr. donnèrent 0.0987 gr Ag.

	Calculé p. $C_6H_{11}O_2Ag$	Trouvé
Ag	48.4	48.2.

Il reste donc indécis, si le composé isonitroso a la formule C_6H_{13}. CO. CH(AzOH) ou $C_5H_{11}C(AzOH)$. CO. CH_3. La première formule est cependant plus probable, parce que la seconde fait présumer entre les produits de l'oxydation l'acide acétique, qui ne fut pas constaté. Encore la seconde formule

1) B. 20, 252; B. 22, 526.

rendrait vraisemblable, que l'acide valérique se trouvât aussi parmi les produits d'oxydation.

Action de l'acide azotique p. s. 1.4 *sur l'acétyleanisol (para).*

Dans le tome 23 des „Berichte". M. M. GATTERMANN [1]), EHRHARDT et MAISCH mentionnent, qu'ils ont obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'acétylanisol (para) une combinaison bien cristallisée, fondant à 139°. Ils présument qu'elle appartient à la classe des dinitrosacyles, mais ils n'en ont pas fait une étude plus étendue. Je l'ai donc soumise à un examen, et j'ai trouvé, que la présomption de ces savants est juste. Voici les résultats de cette étude.

Il faut dire d'abord quelques mots sur la préparation de l'acétylanisol selon la méthode de M. GATTERMANN c. s. décrite l. c.. J'ai trouvé avantageux de diluer l'anisol et le chlorure d'acétyle avec un peu plus de sulfure de carbone que n'en indique la méthode désignée; car en employant la quantité indiquée par ces chimistes j'ai souvent eu une résinification considérable. On l'évite presque tout-à-fait en employant sur 20 gr. d'anisol et 25 gr. de chlorure d'acétyle 150 à 200 c.M.^{3} de sulfure de carbone. L'acétylanisol obtenu avait les propriétés déjà décrites par les sus-dits savants; je l'ai purifié par deux rectifications sous pression ordinaire; il avait alors le point de fusion de 38°.

L'acétylanisol fut introduit en portions de 5 gr. dans un mélange de 50 gr. d'acide azotique p. s. 1.4 et 5 gr. d'acide sulfurique concentré, et chauffé doucement sur le bain-marie, en ayant soin que l'action ne devienne pas violente. La cétone se dissout d'abord avec une couleur rouge intensive, se sépare ensuite, et est transformée peu à peu en une matière solide.

Quand ce point est atteint, on introduit le tout dans de l'eau, on recueille les masses solides, on les lave, et les sèche sur du papier à filtre. C'est le dianisyldinitrosacyle

1) B. 23, 1202.

brut. Pour le purifier on emploie sur 5 gr. de cétone, 10 c.M.³ d'acide acétique concentré, avec lequel on macère le produit brut à la température ordinaire pendant quelques heures, en écrasant les grands morceaux. Par ce moyen on enlève facilement une matière visqueuse. Selon les circonstances, on répète cette opération; enfin on purifie le dinitrosacyle par une cristallisation dans l'acide acétique, prenant sur 1 gr. de matière brute 5 c.M.³ d'acide. Le point de fusion du dianisyldinitrosacyle fut trouvé à 138°—139°, donc d'accord avec M. Gattermann c. s.. Le rendement est environ 70 % de la cétone employée. En voici les analyses.

I. 0.2039 gr. donnèrent 0.0767 gr. H_2O et 0.4575 gr. CO_2
II. 0.2246 „ „ 0.0806 „ „ „ 0.4983 „ „

	Calculé pour $C_{18}H_{14}Az_2O_6$	Trouvé I.	
C	61.07	61.14	60.51
H	3.96	4.15	3.99.

M. Gattermann c. s. trouva pour l'azote 8.07, calculé 7.91.

Voici les preuves, que la substance analysée est un dinitrosacyle.

1. Quand on verse sur elle de l'acide sulfurique concentré en chauffant très-doucement, elle se dissout avec une belle couleur rouge-brun. En diluant cette solution avec de l'eau, cette couleur disparaît, et il se précipite de l'acide anisique.

Dans les alcalis aqueux ou alcooliques elle se dissout avec une couleur jaune-rouge; en sursaturant cette liqueur avec un acide minéral, il se précipite encore de l'acide anisique.

2. Par la réduction avec de l'acide acétique et de la poudre de zinc, il se forme le dianisoyléthane symmétrique

$$\overset{1}{C}H_3O.\ C_6H_4.\ \overset{4}{C}O.\ CH_2.\ CH_2.\ \overset{4}{C}O.\ C_6H_4.\ O\overset{1}{C}H_3.$$

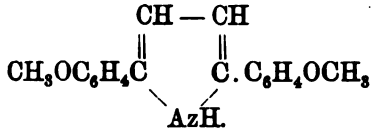
Pour effectuer cette réduction, on peut opérer ainsi: Un mélange de 25 c.M.³ d'acide acétique glacial et de 10 c.M.³ d'eau est mis à l'ébullition. On y introduit par petites por-

tions de la poudre de zinc et une solution acétique concentrée de 1 gr. du dinitrosacyle. A chaque addition de ce dernier, la liqueur se colore en rouge; mais cette coloration disparaît par l'ébullition prolongée et par l'introduction de la poudre de zinc. On n'ajoute de nouveau du dinitrosacyle que quand ce point est atteint. La réduction terminée, on verse la liqueur dans l'eau, d'où se sépare un précipité floconneux, qui est la dicétone nommée. On la purifie par extraction avec de l'alcool bouillant, et par une cristallisation dans l'acide acétique glacial. La matière obtenue se présente sous forme de belles paillettes, fond à 154°, et est exempt d'azote. En voici les analyses:

I. 0.2065 gr. donnèrent 0.1051 gr. H_2O et 0.5450 gr. CO_2,
II. 0.2033 „ „ 0.1116 „ „ „ 0.5371 „ „

	Calculé pour $C_{18}H_{18}O_4$	Trouvé. I.	II.
C	72.48	71.98	72.05
H	6.04	5.66	6.09.

Par l'ébullition avec une solution d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique concentré, j'ai encore transformé cette dicétone en α–α^1-dianisylpyrrol:



Cette matière cristallise dans un mélange d'alcool et d'acide acétique en de très-minces plaques qui rougissent par des acides. Elle fond à 223°. Elle donne une réaction caractéristique avec l'acide sulfurique concentré; cet acide la dissout d'abord rouge-brun, et cette couleur se change en bleu-violet intense par échauffement. Le dosage de l'azote suivant Kjeldahl donna le résultat suivant:

0.1491 gr. donnèrent une quantité de AzH_3, correspondant à 4.9 cM.^{3} d'acide $^1/_{10}$ N..

	Calculé pour $C_{18}H_{17}AzO_3$.	trouvé.
Az	5.02	4.62

3. Le dianisyldinitrosacyle peut être obtenu aussi par l'oxydation avec de l'acide azotique du natriumisonitroso-acétylanisol $CH_3O.C_6H_4.CO.CH(AzONa)$. On prépare facilement cette matière avec l'éthylate de soude et l'azotite d'amyle selon la méthode décrite par M. Claisen [1]). On l'obtient sous forme d'une masse jaune-brun. En l'introduisant, après des lavages répétés avec de l'éther, dans dix fois son poids d'acide azotique concentré, et en chauffant doucement, on acquiert une substance bien cristallisée fondant à 137°, qui est le dinitrosacyle désiré. Quoique le point de fusion fût un peu inférieur, il ne peut exister de doute sur la nature de cette substance, parce qu'elle donnait par réduction avec l'acide acétique et la poudre de zinc, tandis que les mêmes phénomènes se manifestent que ceux qui sont décrits plus haut, le dianisoyléthane symmétrique, dont le point de fusion fut trouvé à 154°. Une réaction qualitative montrait encore, que cette combinaison était exempte d'azote. Le rendement du dinitrosacyle suivant cette manière de préparation n'est pas grande; il est donc plus avantageux de le préparer directement de l'acétylanisol par de l'acide azotique. Cette observation se rapporte aussi sur la préparation du diphényldinitrosacyle obtenu de l'isonitrosocétone correspondante.

4. Par l'action de l'aniline sur le dianisyldinitrosacyle j'ai obtenu, comme dans le cas du diphényldinitrosacyle, deux combinaisons bien cristallisées. L'une est l'anilide de l'acide anisique. Son point de fusion fut trouvé à 170°. M. Lossen [2]) et MM. Leuchardt et Schmidt [3]) donnent le point de fusion à 168°—169°. Voici le dosage de l'azote (Kjeldahl).

0.2609 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque équivalente à 11.5 cM^3 d'acide $^1/_{10}$ N..

---

1) B. 20, 2194.
2) A. 175, 292.
3) B. 18, 2339.

	Calculé pour $CH_3O.C_6H_4.CO.AzHC_6H_5$.	Trouvé.
Az	6.25	6.40.

L'autre combinaison se présente sous forme d'aiguilles brun-foncé. En les chauffant pendant quelque temps à 80°—100° elles se convertissent en une matière jaune, qui par des cristallisations dans l'alcool peut être purifiée et est alors blanche. Ce sont donc des phénomènes tout-à-fait analogues à celles qui se présentent dans l'action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle. Je n'ai pas fait une étude plus approfondie de ces deux combinaisons intéressantes; parce qu'elles sont assez difficiles à se procurer, j'ai préféré d'étudier les aiguilles brunes, qui prennent naissance par l'action de l'aniline sur le diphényldinitrosacyle et leur produit de transformation [1]); mais encore ici la difficulté de se procurer la substance nécessaire, aussi bien que la complexité de ces combinaisons, ont présenté de sérieux obstacles. Je me propose de communiquer ces recherches dans un mémoire ultérieur.

Action de l'acide azotique p. s. 1.4 sur l'acétylphénétol (para).

L'acétylphénétol (para) est décrit par M.M. Gattermann, Ehrhardt et Maisch [2]) comme une combinaison bien cristallisée du point de fusion 61°. J'ai préparé cette matière plusieurs fois, mais je n'ai jamais trouvé un autre point de fusion que 36°—37° [3]). Pourtant, une analyse prouva, que la cétone était pure.

0.1945 gr. donnèrent 0.1264 gr. H_2O et 0.5246 gr. CO_2.

	Calculé p. $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$	Trouvé.
C	73.2	73.5
H	7.3	7.2.

1) B. **21**, 2838.

2) B. **23**, 1202.

3) M. Gattermann à qui je communiquai ce point de fusion a eu l'obligeance de faire préparer de nouveau l'acétylphénétol, et a pu confirmer le chiffre trouvé par moi. Il faut donc qu'une erreur ait eu lieu dans la première mention de 61° pour le point de fusion.

En traitant cette cétone avec de l'acide azotique, de la manière indiquée pour l'acétylanisol, on obtient une masse très-visqueuse, qui montre une grande tendance pour se résinifier en la traitant à chaud avec des dissolvants comme l'alcool ou l'acide acétique. Ce n'est que par la méthode de purification décrite pour l'acétylanisol — traitement avec de l'acide acétique à température ordinaire — qu'on parvient à isoler le di-p-éthoxyldiphénylènedinitrosacyle pur

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.C_6H_4.CO.CAzO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \quad | \\ C_2H_5O.C_6H_4.CO.CAzO \end{array}$$

Une fois pur, ce corps se laisse facilement recristalliser dans l'acide nommé. Son point de fusion fut trouvé à 131°.

Dosage de l'azote: 0.1964 gr. donnèrent 12.3 cM³ d'azote à 11° et press. bar. de 751 mM.

	Calculé p. $C_{20}H_{18}Az_2O_6$	Trouvé.
Az	7.33	7.4.

La combinaison $C_{20}H_{18}Az_2O_6$ montre toutes les propriétés des dinitrosacyles, énumérées plus haut. Par la réduction avec la poudre de zinc et l'acide acétique, j'ai obtenu la di-p-éthoxyldiphénylèneéthylènedicétone

$$C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4OC_2H_5$$

point de fusion 132°. Cette combinaison fut identifiée par transformation dans le di-p-éthoxyldiphénylènepyrrol (α–α^1)

$$\begin{array}{ccccc} & & CH & — & CH \\ & & \| & & \| \\ C_2H_5O.C_6H_4. & & C & & C.C_6H_4.OC_2H_5 \\ & & & \diagdown\ \diagup & \\ & & & NH & \end{array}$$

composé fondant à 210°.

Dosage de l'azote (Kjeldahl): 0.1141 gr. donnèrent une quantité de AzH_3 équivalente à 3.4 c.M³ d'acide $^1/_{10}$ Normal.

	Calculé pour $C_{20}H_{21}O_2Az$	Trouvé.
Az	4.56	4.2.

Action de l'acide azotique p. s. 1.4 *sur la naphtylméthylcétone.*

Ces recherches, exécutées déjà au commencement de 1889, ont été confirmées avant leur publication [1]), quant aux propriétés physiques et à la structure de la cétone, par M. v. PECHMANN [2]). Il résulte aussi bien de ses expériences que des miennes, que son point de fusion est à 53°, qu'il donne par oxydation de l'acide β-naphtoïque, et que la cétone est donc la β-naphtylméthylcétone.

Je puis ajouter que ce corps cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles longues et très-plates, et qu'il a une faible odeur mais très-adhérente d'acétophénone. Le rendement fut de 18 gr. sur chaque 100 gr. de naphtaline employés; cependant une grande partie de cette dernière combinaison est regagnée. On purifie le produit brut, d'abord liquide, par quelques distillations, puis par cristallisation, ou de la manière indiquée ci-dessous.

En traitant la cétone, purifiée par une rectification, mais encore à l'état liquide, avec de l'acide azotique p. s. 1. 4, on la voit bientôt se prendre en masse. Quand on expose cette masse encore plus longtemps à l'action de l'acide, il se produit avec échauffement une réaction violente, et l'on n'obtient qu'une résine rouge, que je n'ai pas réussi à obtenir à l'état cristallin. Mais en filtrant immédiatement, en lavant avec de l'eau, et en éloignant sur une plaque poreuse une substance huileuse, on gagne par cristallisation de la matière restante dans l'alcool dilué de beaux cristaux d'un corps fondant à 53°, exempt d'azote et qui n'est autre que la cétone pure. Analyse:

	Calculé pour $C_{10}H_7 . CO . CH_3$	Trouvé.
C	84.70	84.33
H	5.88	5.70.

1) Maandblad voor natuurwetenschappen, **16**, p. 99.
2) B. **22**, 2560.

C'est donc une manière simple pour se procurer la cétone pure. Je l'ai exposée aussi à l'action de l'acide azotique; mais je n'ai obtenu que des matières résineuses.

J'ai enfin tâché d'obtenir un dinitrosacyle de la série naphtalique par le traitement de la natriumisonitrosométhylnaphtylcétone avec de l'acide azotique; mais je n'ai pas réussi non plus. La masse obtenue dans ce procès montrait quelques réactions des dinitrosacyles; ainsi elle se dissout aisément dans l'alcali, et de cette solution les acides précipitent l'acide β-naphtoïque; l'acide sulfurique concentré la dissout et par dilution avec de l'eau on obtient encore l'acide β-naphtoïque. Mais comme il était impossible de purifier la matière obtenue, celle-ci résistant à tous efforts pour l'obtenir à l'état cristallisé, il faut laisser indécis, si le dinaphtyldinitrosacyle a été formé ou non. Il semble cependant ressortir du précédent, que la formation d'un dinitrosacyle dans la série naphtalique est beaucoup plus difficile que dans la série aromatique.

Groningue, le 20 Décembre 1891.

Isonitroso-anilacétone,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Dans mes tentatives pour obtenir des dinitrosacyles de la série grasse (voy. le mémoire précédent) je fus porté à essayer l'action de l'aniline sur l'isonitrosoacétone $CH_3.CO.CH{=}AzOH$. En employant des quantités moléculaires de ces deux substances et en dissolvant le corps isonitroso dans l'aniline, on voit se séparer après quelques instants de beaux cristaux et bientôt toute la solution se prend en masse. La température s'élève pendant cette reaction. Après refroidissement on éloigne par la trompe un peu de liquide adhérent aux cristaux, on les lave avec une quantité très-petite d'alcool dilué et on les cristallise enfin dans de l'alcool de 80 %, qui les dissout très-facilement à l'ébullition et encore considérablement à la température ordinaire. Dans des préparations ultérieures il a paru plus avantageux de diluer l'aniline avec la moitié de son volume d'alcool, parce que alors la température s'élève moins, et parce que le mélange ne se colore pas si fort qu'en opérant sans dissolvant.

La combinaison obtenue cristallise dans de gros cristaux plats de forme enveloppe de lettre. Elle fond à 171° en se décomposant. Sa formule est $C_9H_{10}Az_2O$.

Analyses:

I. 0.2115 gr. donnèrent 31.9 cM.³ d'azote, temp. 16°; press. bar. 754 m.M.
II. 0.2187 „ „ 0.1265 gr. H_2O et 0.5309 gr. CO_2.
III. 0.2143 „ „ 0.1215 „ „ „ 0.5195 „ „
IV. 0.2028 „ „ 30.5 cM.³ d'azote, temp. 17°: press. bar. 756 m.M.

	Calculé p. $C_9H_{10}Az_2O$	I.	II.	III.	IV.
C	66.66	—	66.2	66.1	—
H	6.17	—	6.4	6.3	—
Az [1])	17.28	17.4	—	—	17.36

Ce corps s'est donc formé selon l'équation:

$$C_3H_5AzO_2 + C_6H_7Az = C_9H_{10}Az_2O + H_2O.$$

Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques dilués avec couleur jaune, il est précipité inaltéré de cette solution en l'acidifiant prudemment avec des acides minéraux.

Quant à la structure de cette combinaison, on peut imaginer deux formules, selon que l'aniline a réagi sur le groupe oximido ou sur le groupe carbonyle.

$$\text{I. } CH_3 . CO . CH = Az . AzH . C_6H_5 ; \quad \text{II. } CH_3 . \underset{\underset{AzC_6H_5}{\|}}{C} . CH = AzOH.$$

Or, la première formule ne peut pas être la vraie. Une telle combinaison est déjà connue; c'est la benzolazoacétone de M.M. Japp et Klingemann [2]). Elle a des propriétés tout autres.

Il reste donc la structure II qui explique suffisamment

---

1) M. Schindler, M. 12, 411, ayant communiqué que l'azote du groupe oximido peut être dosé par la méthode Kjeldahl, j'ai exécuté un dosage d'azote dans l'isonitroso-anilacétone suivant cette méthode. Je n'ai cependant trouvé que 16.0 % d'azote. Il semble donc qu'il n'est pas possible en tous cas de doser l'azote oximido ainsi.

2) A. 247, 217.

la solubilité de la combinaison dans les alcalis. Elle est donc l'isonitroso-anilacétone.

Il y a quelques années M. Knorr [1]) a décrit une combinaison, résultant de l'action de l'acide azoteux sur l'anilide de l'acide acétylacétique qu'il a désignée aussi sous le nom d'isonitrosoanilacétone, et dont les propriétés physiques et chimiques diffèrent beaucoup de la combinaison décrite ici. Quelque temps après [2]), ce savant a cependant reconnu que ce corps doit être d'autre nature. M. Knorr me communiquant qu'un de ses élèves l'étudie depuis quelque temps déjà, il me faut renoncer à un examen de cette combinaison intéressante.

Examen toxicologique de l'isonitroso-anilacétone,
par M. P. C. Plugge.

Des expériences sur divers animaux avec injection subcutanée d'une solution de l'isonitroso-anilacétone dans de l'eau alcalinisée prouvèrent que cette matière est un toxique spasmodique assez fort. Chez des grenouilles paraît, après une injection subcutanée de 6 à 20 mgr. de la matière, bientôt une accélération de la respiration, qui retourne plus tard à la fréquentation normale ou descend même quelquefois au-dessous. Ensuite l'animal devient craintif, tremble de tous ses membres, et dans une phase ultérieure il a des convulsions épileptiformes violentes, qui se montrent surtout fortement à chaque effort de l'animal de se transporter. Mais encore si l'animal reste sur sa place, et si tout mouvement extérieur est évité soigneusement, de temps en temps paraissent des convulsions violentes sur tout son corps avec des mouvements natatoires des pattes. Quand ce phénomène a atteint son comble, les intervalles entre ces convulsions

1) B. 17, 1637.
2) A. 236, 82 note.

sont très-courts; presque continuellement on voit de fortes secousses sur tout le corps, tandis que les pattes de devant et de derrière se meuvent dans un rythme très-rapide.

Ces convulsions continuent avec une intensité diminuante pendant 2 à 4 jours, après lesquels l'animal guérit ou meurt d'épuisement, selon la dose du poison qu'on lui a donnée.

Des expériences sur des grenouilles avec la moelle épinière coupée et d'autres avec le nervus ischiadicus d'une des pattes coupé, montrèrent, que ces convulsions ont une origine centrale. Elles ne se montrent pas, ou tout au plus comme des vibrations fibrillaires faibles dans la patte dont le nerf est coupé.

Quant au centre, la moelle épinière, aussi bien que la cervelle avec medulla oblongata, sont à considérer. Après la section de la moelle épinière dans la ligne qui unit les bords postérieurs des oreilles chez l'animal empoisonné, les convulsions deviennent beaucoup plus faibles, sans cesser tout-à-fait cependant; tandis qu'au contraire chez les grenouilles avec la moelle épinière coupée auparavant, l'injection du poison produit encore des convulsions.

Ces convulsions ne ressemblent cependant point du tout à celles que produit la strychnine. On n'obtient pas de réflextétanus, excité par une irritation extérieure, mais même en évitant celle-ci soigneusement, des convulsions cloniques spontanées.

Par là il me semble, que l'isonitroso-anilacétone appartient aux poisons du groupe de la picrotoxine, qui agissent principalement sur les centres spasmodiques de la cervelle et medulla oblongata, mais qui produisent aussi, comme le montrait Luchsinger (ce que j'ai souvent confirmé moi-même), des convulsions qui sortent de la moelle épinière. La matière en vue n'est donc pas plus que la picrotoxine et la santonine, un poison simplement cérébro-spasmodique, mais plutôt cérébrospinal spasmodique.

La dose léthale pour des grenouilles est de 0.012—0.015 gr., tant que je le puis déduire d'un nombre d'expériences assez

restreint. Une souris blanche mourut dans des convulsions cloniques violentes environ 3 heures après l'injection de 0.008 gr.; une autre après l'injection d'environ 0.015 gr. en moins d'une demi-heure. Un pigeon et un lapin resistèrent sans phénomènes d'intoxication évidents à des doses de 0.040 resp. 0.045 gr.. Enfin, quelques expériences avec du sang dilué montrèrent, que la combinaison n'a aucune action sur la coagulation ou la réduction de l'oxyhémoglobine, et qu'elle ne cause pas la formation de la méthémoglobine.

Groningue, Décembre 1891.

Acétate de phénylhydrazine,

PAR M.M. H. J. F. DE VRIES ET A. F. HOLLEMAN.

Lors d'une recherche sur les hydrates de carbone des tourteaux de lin, l'un de nous (de V.) observait, qu'en mélangeant de la phénylhydrazine pure avec de l'acide acétique glacial, la liqueur se prend bientôt en masse avec dégagement de chaleur. La combinaison bien cristallisée qui s'est formée ainsi, est encore obtenue plus facilement, quand on ajoute à la phénylhydrazine dissoute dans un peu de chloroforme une quantité moléculaire d'acide acétique de 98—100 %. Les cristaux qui ne tardent pas à se former, sont essorés à la trompe, et purifiés par un lavage avec une très-petite quantité de chloroforme; après quoi ils se présentent sous forme de lamelles parfaitement blanches. Pour éloigner complètement le chloroforme, la matière est mise pendant quelque temps dans un exsiccateur à vacuum, à côté de quelques morceaux de paraffine.

La combinaison ainsi obtenue fond à 68—69° C.. Elle est facilement soluble dans de l'eau, de l'alcool, de l'éther et du chloroforme. Elle est très-instable; seulement dans le chloroforme elle se laisse bien recristalliser; cependant ce dissolvant, aussi bien que les autres, la décompose plus ou moins. Son existence est très éphémère; déjà après 24 heures, même dans le vacuum, elle se brunit. Elle a une

odeur mixte de phénylhydrazine et d'acide acétique. La solution aqueuse réduit la liqueur de FEHLING à la température ordinaire.

Le dosage de l'azote présentait quelques difficultés, parce que ni la méthode de DUMAS, même avec les précautions que donne M. E. FISCHER pour l'analyse de la phénylhydrazine, ni la méthode KJELDAHL étaient applicables [1]). Déjà en mélangeant la matière avec de l'oxyde de cuivre nous observâmes une décomposition qui se manifestait par le développement d'une odeur de benzine. Nous n'avons réussi que par l'action de la liqueur de FEHLING bouillante, qui sépare tout l'azote de la combinaison à l'état gazeux, ainsi que M. STRACHE le prouva l. c. pour la phénylhydrazine. L'appareil employé fut le même qui sert pour le dosage de l'azote des azotates selon la méthode de M. SCHLOESING [2]). Dans le tube gradué dans lequel se rassemble l'azote mis en liberté, on voit nager sur l'eau vers la fin de l'opération un peu d'un liquide huileux, qui par son odeur et sa transformation en nitrobenzine en la traitant avec de l'acide nitrique, prouvait que c'était de la benzine. Il était tout à fait exempt d'aniline. Il va sans dire, que dans la calculation de l'azote obtenu il faut tenir compte avec la tension de vapeur de la benzine à la température observée.

Ainsi on trouva:

I. 0.2500 gr. donnèrent 38.7 c.M³ d'azote à 13° C. press. bar. 762 m.M.

II. 0.2500 „ „ 38.6 „ d'azote à 15° C. press. bar. 760 m.M.

---

1) M. STRACHE M. 12, 527 mentionne un dosage d'azote dans l'hydrochlorate de phénylhydrazine selon la méthode KJEHLDAHL qui s'accorde très-bien avec la théorie. Nous avons opéré selon la modification WILFARTH de cette méthode; au lieu des 19.37 °/₀ Az calculé pour l'hydrochlorate nous avons trouvé seulement 3 °/₀. Une autre fois nous avons ajouté du mercure vers la fin de l'opération, pour faire l'oxydation d'abord moins intense. Cependant le résultat fut le même. La modification de M. GUNNING donna 7 °/₀.

2) Nous nous sommes convaincus par l'analyse de l'hydrochlorate de phénylhydrazine, que l'on obtient aussi avec cet appareil des résultats exacts. Trouvé 19.4 °/₀ Az, calculé 19.38 °/₀.

Donc: I. 17.0 %; II. 16.65 % Az.

Calculé pour l'acétate de phénylhydrazine

$$C_6H_5 - Az_2H_3 . C_2H_4O_2 : 16.67 \% Az.$$

La facile décomposition de la substance en phénylhydrazine et acide acétique prouve encore sa nature.

On constata aussi, qu'un mélange de phénylhydrazine avec un excès d'acide acétique glacial dépose à la température ordinaire après environ cinq jours des cristaux d'acétate de phénylhydrazine; la formation de cette combinaison n'a été observée jusqu'ici qu'à une température plus élevée, en employant les deux corps nommés.

Groningue, Décembre 1891.

L'action de l'acide azotique sur les amidines,

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT.

Il y a déjà longtemps que j'avais l'intention d'examiner l'action de l'acide azotique sur les amidines. L'azotate de guanidine étant dans le commerce, c'est avec ce corps que j'ai commencé à travailler. J'avais déjà à plusieurs reprises dissous cet azotate dans un grand excès d'acide azotique réel, ce qui à mon grand étonnement ne produisait pas de gaz, quoiqu'il se dégageât de la chaleur. Tantôt j'avais évaporé la solution au bain-marie, tantôt je l'avais versée après un repos de quelque temps dans de l'eau froide, ce qui causa un dépôt. Le résidu de l'évaporation, dont le poids était moindre que celui de l'azotate employé, n'était que très difficilement soluble dans l'alcool absolu, mais se dissolvait assez bien dans l'eau bouillante, dont il cristallisait par le refroidissement en fines aiguilles; ce qui était obtenu par précipitation avait, après avoir été recristallisé dans l'eau, le même aspect et se décomposait à la même température $\pm$ 222° C..

J'en étais là, lorsque je lus dans le Moniteur scientifique le contenu d'un brevet, pris par M. THIELE, pour la prépa-

ration de l'hydrazine. M. Thiele avait obtenu, d'une autre façon il est vrai, la nitroguanidine que j'avais aussi entre les mains, l'avait réduite en une hydrazine, qu'il décompose par les alcalis.

Je continuai cependant mon travail, dont le but principal était de savoir, si la nitroguanidine se décomposerait par l'ammoniaque à la façon des nitro-alkyluréthanes etc..

Dans ce cas on devrait obtenir selon l'équation:

$$C{=}Az{-}AzO_2 + AzH_3 = C{=}AzH + AzO_2AzH_2$$

la nitramine la plus simple (ou plutôt sa combinaison avec l'ammoniaque, parce que ce composé aura très probablement des propriétés acides, ainsi que les ont les monalkylnitramines: $CH_3 . AzH . AzO_2$ etc.).

L'espoir d'obtenir ce composé, qui jusqu'ici m'a toujours échappé, quoique j'ai déjà tâché de l'obtenir de différentes manières, ainsi qu'on peut le voir dans des publications antérieures dans ce Recueil, ne fut pas encore réalisé.

La nitroguanidine ne se dissout presque pas dans l'éther, très peu dans l'alcool éthylique, un peu dans l'alcool méthylique absolu, pas même 0.5 °/₀. Je fis passer par l'alcool éthylique ou méthylique absolu, tenant en suspension la nitroguanidine, et refroidi par de l'eau, un courant d'ammoniaque sec jusqu'à refus. Après quelque temps la nitroguanidine se dissolvait, mais en diluant la solution d'un peu d'eau et en neutralisant, ou en chassant d'abord l'ammoniaque et diluant après, je réobtins la nitroguanidine ou du moins un corps qui lui ressemblait beaucoup, mais que je n'ai pas analysé jusqu'ici. Même après avoir laissée la solution en repos pendant plusieurs semaines, et chassant ensuite l'ammoniaque et l'alcool par un courant d'air sec, je n'ai pu trouver aucun indice, qu'il se soit passé une réaction selon l'équation posée ci-dessus.

Il me semble, que la nitroguanidine se combine d'abord

à l'ammoniaque et donne une combinaison soluble dans l'alcool, et que plus tard elle subit une transformation, car j'obtins un résidu bien cristallisé, ne se décomposant pas encore à la température où la nitroguanidine se décompose, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et un autre très soluble dans l'eau, et dans l'alcool, qui par l'addition d'acides dégageait de l'acide carbonique. Je n'ai pas poursuivi l'étude de cette réaction, dès que j'avais obtenu la conviction, qu'elle ne se passait pas dans le sens désiré.

La nitroguanidine se dissout facilement dans l'ammoniaque aqueuse, et de cette solution se dégage à la température ordinaire du protoxyde d'azote. Elle subit la même décomposition, lorsqu'on la dissout dans des solutions aqueuses de potasse ou de baryte; dans ce dernier cas il se précipite du carbonate de barium et la liqueur sent fortement l'ammoniaque. La quantité de protoxyde d'azote dégagé est à peu près d'une molécule sur une molécule de nitroguanidine.

De ces expériences je croyais pouvoir conclure que l'ammoniaque aqueuse réagit comme une base, et que les bases produisent selon l'équation:

$$C{=}Az.\,AzO_2 \begin{matrix} \diagup AzH_2 \\ \diagdown AzH_2 \end{matrix} + H_2O = CO \begin{matrix} \diagup AzH_2 \\ \diagdown AzH_2 \end{matrix} + AzH_2AzO_2.$$

une décomposition de la nitroguanidine en urée et en nitramine (ou son dérivé métallique), que toutes les deux sont décomposées à leur tour, l'une en ammoniaque et en acide carbonique, l'autre en protoxyde d'azote et en eau, et que la nitramine ou ses dérivés métalliques semblent ne pas pouvoir exister en solution aqueuse ou alcaline à la température ordinaire, ou du moins ne s'y tiennent pas longtemps.

C'est pourquoi j'ai tâché d'obtenir un dérivé métallique de la nitramine par l'action de la nitroguanidine sur des alcoolates de sodium dissous dans l'alcool méthylique ou éthylique absolu, selon l'équation:

$$C\begin{matrix}\diagup AzH_2\\ =Az.\ AzO_2\\ \diagdown AzH_2\end{matrix} + 2NaOC_2H_5 = C\begin{matrix}\diagup AzH_2\\ (OC_2H_5)_2\\ \diagdown AzH_2\end{matrix} + Na_2Az.\ AzO_2.$$

Dans ce cas il semble se former un dérivé sodique de la nitroguanidine moins soluble dans l'alcool, mais la réaction désirée ne s'accomplit pas. Si après avoir laissé la nitroguanidine pendant plusieurs semaines en contact avec un grand excès d'une dissolution de l'alcoolate dans l'alcool absolu, on filtre et on lave à l'alcool absolu, puis qu'on comprime le résidu entre du papier buvard jusqu'à siccité, on a un produit qui contient du sodium et qui, dissous dans l'eau, dégage après quelque temps, quoique lentement, du protoxyde d'azote, à la température ordinaire. La solution dans l'eau, immédiatement saturée d'un acide, laisse déposer la nitroguanidine inaltérée.

J'ai voulu voir encore, si d'autres amidines donneraient aussi des dérivés nitrés et si ceux-ci offriraient plus de chance.

C'est pourquoi j'ai préparé le chlorhydrate de la propionamidine, en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique de propionitrile bien exempte d'eau. Le liquide, qui ne se cristallisa pas en quelques jours, fut placé dans un vase sur la chaux et l'acide sulfurique et se prit enfin en masse par l'évaporation. Le résidu fut dissous dans un excès d'ammoniaque alcoolique, filtré et évaporé. Le chlorhydrate fut recristallisé et transformé en azotate par une solution aqueuse d'azotate d'argent.

L'azotate de la propionamidine cristallise très bien, tant dans l'eau que dans l'alcool absolu, en prismes incolores non déliquescents, fondant à 132° C..

Je n'ai pas réussi jusqu'ici à en obtenir un dérivé nitré. Je l'ai dissous même en dix fois son poids d'acide azotique réel et évaporé au bain-marie; aucune réaction n'a lieu et le poids du corps ne change pas. Le résidu cristallisé dans l'alcool absolu n'était que l'azotate primitif, ainsi que le démontraient le point de fusion et un dosage d'azote.

J'avais l'intention de traiter aussi un imidoéther avec

l'acide azotique avant de publier mes résultats, mais une note de M. Guido Pellizzari [1]), qui me tomba entre les mains un de ces jours, me fit prendre le parti de communiquer ces résultats provisoires. Le savant italien décrit dans sa note la décomposition de la nitroguanidine par la potasse aqueuse telle que je l'ai observée aussi, et qui est en effet une preuve pour la constitution de la nitroguanidine.

Leide, Décembre 1891.

1) Gazz. chim. ital. XXI. p. 405.

Sur l'éthylaldoxime (acétaldoxime),

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT.

L'éthylaldoxime, découverte par M. V. MEIJER [1]) et décrite par M. PETRACZEK [2]) en 1882, est selon ces auteurs un liquide bouillant entre 114° et 115° C.. Depuis ce temps tous les traités de chimie, tous les dictionnaires que j'ai eus entre les mains, même les plus récents, répètent que c'est un liquide; et dans aucun des mémoires dans lesquels il est question de ce corps et que j'ai lus, on n'a indiqué le contraire. Cependant il semble, que c'est un corps solide.

Ayant commandé chez M. KAHLBAUM une certaine quantité d'acétaldoxime, afin d'en montrer dans mes cours les propriétés, ainsi que j'ai l'habitude, je ne fus pas peu surpris de recevoir un flacon à goulot étroit, rempli de magnifiques cristaux, baignés dans un peu de liquide. D'abord je croyais à quelque erreur et pour la constater je commençai à faire écouler le liquide, que je distillai. Il commença à bouillir à 110° C., mais bientôt le thermomètre indiqua 114°.5 et resta fixe, jusqu'à ce que tout avait passé. Je plaçai ensuite le liquide obtenu dans un mélange de sel et de glace, et immédiatement il se prit en masse, ne laissant que très peu de liquide. Ces cristaux égouttés et comprimés entre du papier buvard

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. zu Berl. XV, p. 1526.
2) Id. p. 2784.

ne fondaient qu'à 47° C. et congélaient, même dans un tube capillaire, immédiatement après qu'on avait enlevé le tube du bain.

C'est un corps inodore, doué d'une étonnante faculté de cristalliser, fournissant des cristaux aciculaires, quelquefois longs d'un décimètre. Il se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme, l'acétone et la benzine, moins dans l'essence de pétrole (bouillant au dessous de 100°) et le sulfure de carbone. Par l'évaporation spontanée de tous ces dissolvants il cristallise magnifiquement. Seulement, puisque c'est un corps très volatil, on en perd beaucoup par la cristallisation.

Du reste j'ai trouvé toutes les propriétés chimiques indiquées pour l'éthylaldoxime, mais jusqu'ici aucun indice pour croire à un isomère quelconque. Il se dédouble sous l'influence des acides. Projeté dans le chlorure d'acétyle il décrépite et il y a dégagement de chaleur et d'acide chlorhydrique.

Il semble donc que c'est l'éthylaldoxime (appelée plus tard acétaldoxime par M. V. Meijer [1]), pure, et que ce n'est que par une trace d'une impureté, que le point de fusion s'abaisse tellement, qu'elle reste liquide à la température ordinaire. Je tâcherai d'en fournir plus tard encore plus de preuves ou de démontrer que c'est un isomère.

Leide, 5 Février 1892.

---

1) Lehrbuch der organischen Chemie, p. 408 et 381.

EXTRAITS.

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

VIII.

Sur la formation de cristaux mixtes colorés comme preuve de l'isomorphisme de deux substances.

Dans un de ses Mémoires antérieurs, M. RETGERS a démontré, que le caractère essentiel de l'isomorphisme consiste en ce que deux substances de composition analogue peuvent se combiner, de sorte qu'elles forment des cristaux mixtes en proportions indéfinies, et que le moyen de plus sûr de constater l'isomorphisme, c'est de prouver la variation continue des propriétés physiques dans les cristaux mixtes.

Par malheur il y a relativement peu de propriétés physiques qui se prêtent à une démonstration rigoureuse de l'isomorphisme. Une des plus précieuses, applicable quand on peut disposer de cristaux suffisamment purs et volumineux, c'est le poids spécifique. Cependant il y a encore une foule de corps auxquels on ne peut pas appliquer cette méthode,

---

) Zeitschrift für physikalische Chemie. VIII, p. 6 et suiv..

soit parce que leurs cristaux ont des dimensions trop petites, soit parce que les combinaisons formées sont si déliquescentes qu'on ne peut pas les isoler de leur eau-mère, soit enfin parce que la série des cristaux mixtes présente une lacune trop considérable.

Pour plusieurs d'entre ces corps il existe une autre propriété dont on peut tirer parti pour démontrer l'isomorphisme, c'est-à-dire la couleur, en tant qu'elle permet d'obtenir des cristaux mixtes de nuances diverses par la combinaison d'une substance incolore avec une autre colorée.

C'est l'examen à l'aide du microscope qui se prête surtout à ce genre de recherches, parce qu'on peut par là observer les détails les plus minutieux, si précieux souvent pour une appréciation juste du phénomène, et échappant facilement à l'attention par un examen superficiel. L'expérience s'exécute en mettant en contact les solutions chaudes des deux sels sur un verre à objet; le phenomène de la formation de cristaux mixtes est surtout très-saillant, quand la diffusion des deux liquides se fait lentement.

M. Retgers insiste surtout sur le fait, que la force démonstrative de la méthode consiste proprement dans la transition insensible des nuances dans un même invidu cristallin, et dans la variété infinie de teintes observées dans plusieurs cristaux formés dans la même liqueur.

La sensibilité de la méthode et la précision avec laquelle elle indique l'existence de l'isomorphisme ont induit l'auteur à s'en servir pour l'étude de groupes entiers de sels analogues.

En partant du principe que, quand un corps B est isomorphe avec deux corps A et C, il y a de même isomorphisme entre A et C, l'auteur se sert d'un sel coloré pour former des cristaux mixtes avec plusieurs sels incolores appartenant au même groupe chimique.

En relevant les avantages de cette manière d'agir, il fixe entre autres l'attention sur les points suivants:

1°. La méthode est très sensible, pourvu que le sel coloré ait une teinte très foncée; une quantité de 0.3 pct. de per-

manganate potassique suffit déjà pour colorer en rouge intense le perchlorate potassique. On apprécie surtout sa valeur, quand on a affaire à des corps qui ne produisent des cristaux mixtes qu'en proportion très restreinte, comme le perchlorate et le permanganate argentiques qui ne forment que des combinaisons faiblement colorées.

2°. Elle rend des services précieux quand on a affaire à des corps instables, comme p. e. le manganate potassique. En effet, il est facile de produire des cristaux mixtes colorés et assez stabiles par la combinaison de ce sel avec le sulfate potassique.

3°. Elle exige quelques précautions afin d'éviter des erreurs quant à l'existence ou à l'absence de l'isomorphisme. C'est surtout la transition insensible des deux couleurs qui devra donner la preuve convaincante. Quant à la question si l'on a affaire à un cas d'isomorphisme direct ou d'isodimorphisme, dans la plupart des cas on pourra amener la décision en observant auparavant la forme des deux corps cristallins à l'état pur. L'examen microscopique et optique, exécuté sur de petits cristaux, suffit souvent pour constater l'identité ou la différence du système cristallin. Le cas le plus difficile c'est celui, où l'on observe dans le même système cristallin des différences dans l'aspect extérieur. Si ces différences se présentent constamment, M. Retgers est enclin à mettre en doute l'existence de l'isomorphisme direct.

4°. Elle ne permet quelquefois pas de décider sur l'existence de l'isomorphisme direct ou de l'isodimorphisme, à cause de la différence de solubilité des deux sels simples soumis à l'expérience.

IX.

L'isomorphisme des perchlorates et des permanganates des métaux alcalins.

L'isomorphisme du perchlorate et du permanganate po-

tassiques a été démontré par M. Mitscherlich en 1827; il est bien remarquable, que ce savant n'ait pas essayé d'obtenir des cristaux mixtes des deux sels simples. En effet, M. H. Rose fut le premier qui, en 1833, prépara des cristaux du perchlorate, colorés en rouge par la combinaison en mélange isomorphe avec le permanganate. M. Rammelsberg réussit de même en 1866 à obtenir des cristaux mixtes en proportions différentes des parties constituantes. Plus tard M. Groth mesura les angles des mélanges isomorphes et constata des anomalies frappantes quant à la grandeur des angles, anomalies qui s'expliquent probablement en partie par une legère déformation des facettes, et parfois par ce que les cristaux opaques sont non-homogènes et contiennent un noyau d'une autre composition que celle des couches extérieures.

En opérant avec des liqueurs chaudes à cause de la faible solubilité du perchlorate et en ajoutant une quantité relativement petite de permanganate, il est facile d'obtenir des cristaux présentant toutes les nuances situées entre le rouge-foncé et l'absence totale de couleur. Souvent on peut observer encore des transitions insensibles dans un même cristal.

Ce phénomène se manifeste de même, quand on mélange les sels $MnO_4(NH_4)$ et $ClO_4(NH_4)$ et les composés analogues du rubidium et du césium. Quant au perchlorate thalleux, sel assez soluble et donnant des cristaux d'une forme semblable à celle des perchlorates des autres métaux alcalins, on ne réussit pas à en préparer des cristaux mixtes par l'addition de permanganate, vu que le sel thalleux se transforme en sel thallique sous l'influence oxydante du permanganate.

De même la production de cristaux mixtes contenant du perchlorate et du permanganate sodique ne réussit pas par la grande solubilité et la déliquescence des sels nommés.

Les sels correspondants lithiques au contraire, beaucoup moins hygroscopiques, se prêtent très bien à l'expérience et forment des cristaux mixtes faiblement polychroïti-

ques sous la forme d'aiguilles plates à sommet pyramidal.

Enfin des phénomènes très remarquables s'observent dans les cristaux mixtes produits par la cristallisation du perchlorate argentique dans une solution chaude contenant du permanganate argentique. Bien que ce dernier sel cristallise dans le système monoclinique, tandis que le perchlorate est rhombique, et bien que la solubilité du permanganate dans l'eau chaude soit très faible, on réussit pourtant à obtenir des cristaux mixtes colorés; mais ceux-ci ont une teinte verte et présentent à un haut degré le phénomène du polychroïsme. En les tournant au dessus du nicol inférieur, la couleur varie du vert-bleuâtre jusqu'au rouge rubis; ce polychroïsme est si intense que, quand la lumière solaire est quelque peu polarisée pendant l'observation au microscope (cas qui se produit souvent par un ciel clair et serein), on observe distinctement sans nicol le passage des nuances qui, du reste, ne s'observe pas par un ciel couvert.

M. Retgers attribue ce polychroïsme intense au perchlorate incolore et base ce jugement sur des phénomènes pareils observés dans d'autres cristaux mixtes.

Quant aux periodates, l'auteur, en se proposant d'étudier plus en détail l'isomorphisme des periodates alcalins, n'a constaté jusqu'ici que l'isomorphisme du periodate et du permanganate potassiques.

Une tentative pour se procurer un perbromate alcalin suivant diverses méthodes, ne réussit pas.

X.

L'isomorphisme des sulfates, séléniates, chromates et manganates des métaux alcalins.

L'auteur a tâché d'employer le manganate potassique comme réactif colorant pour prouver l'isomorphisme des autres sels incolores ou jaunes, appartenant au même groupe.

Pour obtenir facilement chaque fois qu'on en a besoin, une portion fraîche du réactif, l'auteur chauffe avec précaution un peu de permanganate potassique dans un creuset de porcelaine. En traitant la masse refroidie par l'eau, on obtient un liquide de couleur verte très foncée et un résidu de peroxyde manganique; la solution, quoique contenant souvent encore du permanganate, est très propre à l'usage. Les cristaux du manganate qu'on obtient par l'évaporation d'une solution fortement alcaline offrent un reflet métallique bronzé semblable à celui qu'on observe aux cristaux du permanganate. Il est à remarquer que, quoique le manganate potassique se dissolve dans l'eau avec une couleur verte, les cristaux mixtes qu'on obtient avec des sels isomorphes incolores ont une teinte bleu-verdâtre. Ils présentent d'une manière frappante des transitions infinies, de l'absence totale de couleur jusqu'au vert, même dans un même cristal.

Les cristaux mixtes sont très stables; on peut les conserver pendant des semaines, sans qu'ils s'oxydent.

L'expérience avec le manganate potassique réussit de même avec le séléniate et le chromate potassiques; seulement ce dernier sel, à cause de sa couleur jaune, produit des cristaux vert-pré par la combinaison avec le manganate. On fait bien d'ajouter un peu de potasse caustique à la solution mélangée, afin d'entraver la décomposition du manganate; en outre on obtient par là des cristaux plus nets. Il va sans dire, qu'on doit s'en passer, quand on a affaire aux sels de rubidium ou de césium; dans ce cas on ajoute seulement à la solution à examiner un peu de poudre de permanganate potassique chauffé.

Il est à regretter, que les sels thalleux et ammoniques ne se prêtent pas à un traîtement tel que je viens de le décrire. En effet, les premiers sont oxydés par le manganate et les sels ammoniques exercent une action telle, que le manganate se transforme en permanganate. Les osmiates, qui s'oxydent sous l'influence du manganate, sont exclus de même.

Il est encore à remarquer, que le manganate sodique,

étant très hygroscopique, et probablement pas isomorphe avec le sulfate et le séléniate sodiques, la méthode décrite ne peut servir à l'étude de l'isomorphisme des sulfates, séléniates, chromates et manganates de sodium et d'argent.

Il paraît, que le manganate argentique n'existe pas; une solution neutre d'un sel argentique se colore tout d'un coup en rouge par l'addition de manganate alcalin en formant un précipité de permanganate argentique.

L'isomorphisme du sulfate potassique et du sulfate thalleux est prouvé du reste sans l'aide du permanganate en faisant cristalliser une solution mélangée des deux composés. En choisissant un petit cristal pur et limpide à l'aide du microscope ou en isolant un morceau irréprochable d'un cristal plus gros, et en plongeant le fragment soigneusement nettoyé dans une goutte d'iodure potassique, on se convainc aisément qu'il se forme toujours un précipité d'iodure thalleux.

Des tentatives pour obtenir de la même manière des cristaux mixtes de sulfate argentique et de sulfate sodique, n'aboutirent pas, à cause de la faible solubilité du sel argentique. Il est bien vrai, qu'on peut faire cristalliser plus lentement ce composé dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'ammoniaque chauds, mais ces agents transforment le sulfate sodique; avec les deux acides nommés on obtient un sulfate acide et avec l'ammoniaque un sel double $Na(NH_4)SO_4$, $2\,H_2O$.

A la fin de sa discussion sur les sulfates, M. Retgers remarque encore, qu'il n'existe pas d'isomorphisme ni des sulfates acides des métaux alcalins entre eux, ni des hydrosulfates avec les sels doubles contenant un métal alcalin à la place de l'hydrogène, et que le sulfate lithique qui cristallise ordinairement avec une molécule d'eau, fournit en outre des cristanx anhydres, quand on fait bouillir une solution concentrée du sel en question; ces cristaux ont une autre forme et appartiennent probablement au système rhombique. Un phenomène parfaitement analogue se produit en traitant de la même manière le séléniate lithique.

En étendant ses recherches sur les chromates des métaux alcalins, M. Retgers s'arrête surtout aux propriétés remarquables du chromate ammonique neutre. En regard de la plus grande solubilité du sulfate ammonique et du chromate potassique en comparaison avec le sulfate potassique, on s'attendrait à trouver dans le chromate ammonique un sel très soluble et même déliquescent. Cependant cette prévision ne se justifie pas du tout; ce sel est plutôt relativement peu soluble dans l'eau. Ce fait, en relation avec sa forme cristalline et son volume moléculaire exceptionnel, induit l'auteur à admettre, que le chromate ammonique se trouve dans les cristaux à un autre état de polymérisation que les autres sels du même groupe. Il considère le sel en question comme occupant une place entièrement isolée et n'est pas d'accord, pour diverses raisons, avec M. Wyrouboff sur l'isomorphisme du chromate ammonique avec le sulfate sodique anhydre. Cela n'empêche pas cependant, que le sel puisse être en relation isodimorphe avec le chromate potassique et le sulfate ammonique. En effet, les expériences de M. Wyrouboff concernant la formation de cristaux mixtes contenant les deux chromates de potassium et d'ammonium prouvent suffisamment, que le chromate ammonique manifeste pourtant, comme les sels ammoniques en général, une analogie avec le sel correspondant potassique.

Du reste M. Retgers n'est pas même enclin à admettre la morphotropie du chromate ammonique et du sulfate sodique anhydre et il est plutôt d'avis, que la presque égalité des angles ∞P dans les deux cristaux (129°45′ et 129°21′) n'est que fortuite.

Quant aux autres chromates et manganates examinés par l'auteur, il est à remarquer:

1°. Que le sel thalleux est presque insoluble dans l'eau et qu'à cause de ce fait, il se trouve à un autre état de polymérisation que le chromate potassique et le sulfate thalleux;

2°. Que l'auteur n'a pu obtenir que deux chromates sodi-

ques, c'est à dire: le sel anhydre, cristallisant d'une solution aqueuse à des températures allant de 35° à 100° et le sel à 10 H_2O qui se forme dans une solution aqueuse au-dessous de 30°. Il ne réussit pas à se préparer le sel Na_2CrO_4, 2 H_2O, mentionné par M. Wyrouboff, ni le sel de M. Gernez, correspondant à la formule Na_2CrO_4, 4 H_2O. M. Retgers est d'avis, que les savants nommés ont eu entre les mains, le premier le sulfate sodique anhydre et le second le chromate ammonique à 10 H_2O; la description cristallographique du sel prétendu à 4 H_2O s'accorde tellement avec les mesures sur le sulfate Na_2SO_4, 10 H_2O faites par M. Haidinger et le chromate Na_2CrO_4, 10 H_2O faites par M. Brooke, qu'il est difficile d'admettre comme probable la composition acceptée par M. Gernez. Du reste M. Retgers met en doute l'isomorphisme du composé Na_2CrO_4 avec le sulfate sodique anhydre, et cela à cause de l'aspect extérieur du chromate, différant constamment de celui des composés Na_2SO_4, Na_2SeO_4, Ag_2SO_4 et Ag_2SeO_4 et à cause de l'insuccès de ses tentatives pour obtenir les deux sels en question.

3°. Que le chromate argentique, quoique appartenant comme le sulfate et le séléniate argentiques au système rhombique, a un aspect différent de celui des deux derniers sels et n'est pas, selon toute probabilité, isomorphe avec eux. Aussi les expériences servant à produire des mélanges isomorphes de chromate et de sulfate par évaporation d'une solution ammoniacale donnèrent un résultat négatif.

4°. Que le chromate lithique Li_2CrO_4, 2 H_2O, cristallisant dans le système rhombique, n'est pas isomorphe avec le sulfate et le séléniate lithiques hydratés. Il est probable, au contraire, que les trois sels anhydres sont isomorphes entre eux.

5°. Que le manganate lithique qu'on ne trouve pas mentionné dans les manuels de chimie, ne semble pas exister. En effet, en fondant le peroxyde manganique finement pulvérisé avec le carbonate et l'azotate lithiques, on n'obtient pas un sel coloré en vert mais le peroxyde reste intact dans la masse fondue.

Les relations d'isomorphisme entre les sulfates, séléniates, chromates et manganates neutres et anhydres des métaux alcalins et de l'argent ressortent clairement de l'aperçu suivant où l'on distingue deux groupes capitaux, savoir : 1°. celui des sels de potassium et des métaux analogues et 2°. celui des sels sodiques, lithiques et argentiques.

	Composition.	Rapport des axes.	Angle du prisme.	Aspect extérieur et système cristallin.
		I.		
A	K_2SO_4	0.5727 : 1 : 0,7464 (MITSCHERLICH)	120°24′	Rhombiques (Prismes et pyramides pseudo-hexagonales. Double réfraction faible).
	$(AzH_4)_2SO_4$	0.5643 : 1 : 0.731 "	121°8′	
	Rb_2SO_4	0.578 : 1 : 0.747 (BUNSEN).	120°32′	
	Cs_2SO_4			
	Tl_2SO_4	0.5539 : 1 : 0.7319 (v. LANG)	122°2′	
	K_2SeO_4	0.5724 : 1 : 0.7296	120°25′	
	Rb_2SeO_4			
	Cs_2SeO_4			
	Tl_2SeO_4			
	K_2CrO_4	0.5695 : 1 : 0.7296 (MITSCHERLICH)	120°41′	
	Rb_2CrO_4	0.5665 : 1 : 0.749 (PICCARD).	120°56′	
	Cs_2CrO_4			
	K_2MnO_4	0.5638 : 1 : 0.757 (MITSCHERLICH)	121°10′	
	Rb_2MnO_4			
	Cs_2MnO_4			
	—			
	$(AzH_4)_2SeO_4$	1.2065 : 1 : 1.9018		Tables monocliniques.
	—	$\beta = 64°27'$ (TOPSOË)		
	$(AzH_4)_2CrO_4$	0.4691 : 1 : 0.7405	129°45′	Prismes rhombiques.
	—			
	Tl_2CrO_4			
		II.		
B	Na_2SO_4	0.4734 : 1 : 0.8005 (MITSCHERLICH)	129°21′	Pyramides rhombiques. (Double réfraction forte).
	Ag_2SO_4	0.4614 : 1 : 0.8078 "	130°28′	
	Na_2SeO_4	0.4910 : 1 : 0.8157 "		
	Ag_2SeO_4	0.4733 : 1 : 0.7962 "		
	—			
C	Na_2CrO_4			Prismes rhombiques.
	Na_2MnO_4			
	Ag_2CrO_4			
	—			
D	Li_2SO_4			Aiguilles rhombiques.
	Li_2SeO_4			
	Li_2CrO_4			

Quant aux mélanges isomorphes qui peuvent se former par la combinaison des membres des divers groupes indiqués, il est clair que leur nombre est très considérable; en outre il y a ici encore une complication par la formation possible de sels doubles.

D'après quelques observations de différents auteurs à ce sujet, M. Retgers croit pouvoir admettre, que le groupe A présentera en général des cas d'isomorphisme direct, mais que le séléniate ammonique, le chromate ammonique et le chromate thalleux formeront probablement des mélanges isodimorphes avec les membres du groupe nommé.

Le contraste entre les sels du groupe potassique et ceux du groupe sodique est si grand, qu'il se formera souvent un sel double, tandis que, en même temps, on rencontrera des indices d'un mélange isodimorphe aux deux extrémités de la série, comme c'est p. e. le cas avec les sulfates potassique et sodique. Souvent cependant on n'observera que ce dernier phénomène.

Très remarquables sont les sels doubles qui peuvent prendre naissance par la combinaison des membres appartenant aux groupes I et II. Tandis que le sulfate et chromate sodico-potassiques contiennent 3 atomes de potassium sur 1 atome de sodium, le chromate ammonico-sodique et les sulfates doubles de AzH_4 et Na, de K et Li et de AzH_4 et Li sont composés d'un nombre égal de molécules des parties constituantes.

Outre le sel connu $(AzH_4)Na, SO_4, 4 H_2O$, l'auteur prépara encore un sel double anhydre par évaporation lente d'une solution concentrée maintenue à une température de 50°—70°. Les sels doubles de K et Li et de AzH_4 et Li sont anhydres et contiennent des molécules égales des deux radicaux métalliques. Ce fait singulier, que le potassium entre dans les sels doubles avec 3 atomes sur 1 atome d'un autre radical métallique, se retrouve en quelque sorte dans les sulfates acides; en effet, outre quelques sels de composition plus simple, on connait les hydrosulfates $3 K_2SO_4 +$

$+ H_2SO_4$, $K_2SO_4 + 3\ H_2SO_4$, $3\ Na_2SO_4 + H_2SO_4$ et $(AzH_4)_3H$, SO_4, dont les analogues ne se retrouvent pas dans la série des sels lithiques.

Remarquons enfin, que M. Retgers a encore préparé quelques sels doubles inconnus jusqu'ici, notamment les séléniates potassico-sodique, ammonico-sodique et potassico-lithique. La composition de ces sels n'a pas été déterminée.

XI.

L'isomorphisme des tungstates et des molybdates avec les sulfates, séléniates, etc..

En évaporant une goutte de la solution de tungstate potassique neutre sur un verre à objet, on obtient toujours deux sortes différentes et distinctes de cristaux incolores; à côté d'aiguilles filamenteuses à extintion droite et donnant des couleurs de polarisation pâles, on observe des prismes à contours bien accentués, terminés par la pyramide ou par le doma. Les deux sortes de cristaux sont si hygroscopiques qu'ils disparaissent bientôt dans l'eau-mère.

En employant le manganate potassique comme réactif colorant, M. Retgers s'est assuré, que les aiguilles décrites prennent une teinte vert-bleu et qu'on obtient facilement des transitions insensibles de couleur dans un même individu cristallin. Les prismes ne présentent pas ce phénomène.

L'auteur déduit de là, que le tungstate potassique neutre K_2TuO_4, sous une de ses formes, est isomorphe avec le sulfate, le séléniate et le chromate potassiques.

Les aiguilles du tungstate coloré en vert bleuâtre offrent des différences d'absorption considérables. Quoique M. Marignac ait décrit le tungstate en aiguilles comme appartenant au système triclinique, M. Retgers, se basant sur leur extinction droite, admet qu'elles sont rhombiques.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Quant aux prismes à extinction oblique, l'auteur est d'avis, que c'est probablement un tungstate basique ou une forme dimorphe du tungstate neutre et anhydre.

Les deux formes de cristaux se retrouvent lors de la cristallisation du tungstate rubidique Rb_2TuO_4, tandis que le tungstate correspondant césique ne se présente que sous la forme d'aiguilles.

Il est remarquable que tous les phénomènes que je viens de décrire, se manifestent de même pendant la cristallisation du molybdate potassique neutre. Les aiguilles faiblement polarisantes, probablement rhombiques qui se forment à côté de beaux cristaux plus volumineux à facettes nombreuses, produisent des mélanges isomorphes avec le manganate potassique. La nature des cristaux plus gros n'est pas connue; l'auteur croit qu'ils représentent une modification dimorphe du molydate potassique neutre.

Les molybdates neutres de rubidium et de césium, préparés par l'auteur, se comportaient en tout point comme le sel correspondant potassique.

En regard des résultats obtenus par l'auteur dans ses recherches sur l'isomorphisme des tungstates et des molybdates, M. Retgers insiste surtout sur l'importance de l'étude de l'isodimorphisme pour la chimie et fixe l'attention: 1°. sur le fait observé par M. Zepharovich concernant la formation de cristaux mixtes en proportions diverses par la combinaison des deux sels doubles

$$(AzH_4)_2\,MoO_4\,.\,MgMoO_4\,.\,6\,H_2O$$
$$(AzH_4)_2\,SO_4\,.\,Mg\,SO_4\,.\,6\,H_2O,$$

fait remarquable, parce qu'on n'a pas réussi à préparer le molybdate ammonico-magnésique à l'état pur: 2°. sur les résultats obtenus par M. Schulze dans ses recherches sur la formation de mélanges isodimorphes du chromate plombique monoclinique et du molybdate plombique quadratique, mélanges cristallisant dans le système monoclinique, quand la teneur en $PbMoO_4$ est de 0 à 27 p. c. et dans le

système quadratique, quand ils contiennent de 0 à 42 p. c. de chromate plombique.

Ces faits induisent l'auteur à réunir dans un même groupe les tungstates et molybdates de Ca, Sr, Ba et Pb avec les sulfates et les chromates de ces métaux.

XII.

L'isomorphisme prétendu des tellurates avec les sulfates et les séléniates.

Dans les manuels de chimie on donne d'ordinaire pour le tellurate potassique normal la formule $K_2TeO_4 . 5 H_2O$. M.M. Handl et v. Lang prétendent avoir obtenu un sel anhydre, semblable en tout point au sulfate potassique, mais M. Rammelsberg qui tâcha en vain de préparer ce composé, soupçonne, que le sel en question n'est que du sulfate potassique.

M. Retgers obtint d'une solution de tellurate potassique fortement alcaline des tablettes très ténues à contours rectangulaires, et ne réussit pas à obtenir des cristaux mixtes colorés par l'application du manganate potassique comme réactif. Il déduit de là que le sel observé est hydraté, et que, en tout cas, il n'est pas question d'isormorphisme entre les tellurates d'une part et les sulfates et les séléniates d'autre part.

M. Retgers, quoique accordant quelque analogie chimique du tellure avec le soufre (on en trouve entre autres l'expression dans l'existence de l'hydrogène telluré) considère cet élément comme appartenant au groupe des métaux quadrivalents, comme l'étain et le platine. Ce caractère est surtout très prononcé dans les chlorotellurates, composés analogues aux fluosilicates, chlorostannates et chloroplatinates. En outre, on le remarque encore dans la constitution

du sulfate $Te(SO_4)_2$ et dans l'existence de plusieurs sulfotellurates.

L'isomorphisme du tellure et du soufre se manifeste exclusivement dans la combinaison de ces elements avec l'argent et l'or, phénomène analogue à l'isomorphisme des corps FeS_2 et $FeAs_2$ qu'on devra peut-être considérer plutôt comme un cas de morphotropie.

A la fin de son mémoire M. Retgers discute la question, quelle place doit être attribuée au tellure dans le système périodique et fait ressortir que, en admettant l'analogie de cet élément avec les métaux du groupe platinique, on peut très bien placer le tellure avec un poids atomique de 128 après l'iode.

A. C. O.

Quelques observations cryoscopiques,

PAR M. A. VAN BYLERT [1]).

M. van 't Hoff [2]) a donné une explication du fait, qu'on trouve souvent pour la dépression moléculaire d'une substance des valeurs trop petites, et que les anomalies ne disparaissent pas par une dilution prolongée de la liqueur. Il suppose que dans ces cas la masse qui se sépare à la congélation, n'est pas composée de dissolvant pur, mais d'une solution solide contenant une certaine quantité du corps dissous.

Les exemples qu'on a observés de ce phénomène ont été augmentés par les recherches de M. Tammann [3]) sur les allia-

---

1) Zeitschrift f. physikal. chem. VIII, 343 et suiv..

2) Voir: ce Recueil, T. IX, p. 284 et suiv..

3) Zeitschrift f. physikal. Chem. III, 445 (1889).

ges du mercure; ce savant fixa l'attention sur le fait, qu'on observe une élévation du point de congélation dans les amalgames, où la masse solide qui se sépare, contient une proportion plus forte du corps dissous que la portion restée liquide.

M. VAN BYLERT a pris à tâche de prouver par l'expérience la justesse de la théorie de M. VAN 'T HOFF et de déterminer pour quelques cas concrets la quantité du corps dissous, qui se sépare avec le dissolvant à la congélation.

Les substances sur lesquelles l'auteur a fait ses recherches sont

le thiophène dissous dans le benzène,
le m-crésol dissous dans le phénol,
l'antimoine dissous dans l'étain,
et le β-naphtol dissous dans la naphtaline.

Une détermination de la proportion du corps dissous dans la masse cristalline ne prouve pas d'une manière suffisante sa présence dans les cristaux, parce qu'il est impossible de les séparer complètement de l'eau-mère. Mais on peut arriver à la solution du problème, si l'on connait exactement la partie de cette eau-mère restée adhérente aux cristaux. Or, celle-ci peut être déduite par l'introduction d'une troisième substance, qui n'offre point d'anomalie quant à la dépression moléculaire et ne se sépare donc pas à l'état solide avec le dissolvant. La quantité de cette substance dans la masse cristalline pourra servir d'indicateur de la quantité d'eau-mère adhérente.

La formule dont se sert M. VAN BYLERT pour calculer la quantité X du corps dissous qui s'est séparé avec le dissolvant à l'état solide, est la suivante:

$$X = \frac{A'B'' - A''B'}{A' - A''}$$

dans laquelle

A′ signifie la quantité du corps ajouté dans l'eau-mère,
A″ „ „ „ „ „ „ „ la masse cristalline,
B′ „ „ „ „ „ à examiner dans l'eau-mère, et
B″ „ „ „ „ „ „ „ „ la masse cristalline.

Il est évident qu'il y a avantage à obtenir des valeurs de A″ aussi petites que possibles, c'est-à-dire qu'il faut prendre soin de réduire autant que possible la quantité d'eau-mère adhérente aux cristaux.

A. Solutions de thiophène dans le benzène pur.

Des expériences préalables convainquirent l'auteur que la diphénylamine est très propre pour servir d'indicateur, vu que ce corps peut-être déterminé très exactement par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique. La quantité de thiophène dans le mélange se trouve en transformant le soufre en sulfate barytique d'après la méthode de M. Carius. La proportion de benzène se déduit de la différence entre le poids du mélange et la somme des poids de la diphénylamine et du thiophène. Dans une autre série d'expériences l'auteur substitua l'iode à la diphénylamine et en détermina la quantité par le titrage au moyen du thiosulfate sodique.

Les expériences furent exécutées avec des solutions de thiophène à 3, 5, 7 et 10 p. c., contenant 1—3 p. c. de diphénylamine ou d'iode.

La séparation de la masse cristalline se faisait par l'essorage au moyen de la pompe.

Les résultats obtenus par l'auteur sont consignés dans l'aperçu suivant [1]).

---

1) Dans les expériences I—IV on n'a pesé que l'eau-mère; les expériences V, VI ont été contrôlées par le pesage de la masse cristalline et de l'eau-mère. La somme de leurs poids était moindre que le poids de la solution primitive. Parce que la cause de la perte en poids était en ce cas la même pour les deux portions, l'auteur a considéré cette perte comme relative à la solution primitive. Les différences entre les quantités d'iode et de thiophène trouvées et calculées étaient insignifiantes.

I.	Centièmes de diphénylamine.	Centièmes de thiophène.
Solution primitive	1.25	2.75
Masse cristalline	1.02	2.34
Eau-mère	1.7	3.15
Cristaux	0	1.12
II.		
Solution primitive	1.32	5.04
Masse cristalline	1.22	3.99
Eau-mère	1.44	5.34
Cristaux	0	valeur négative.
III.		
Solution primitive	1.94	7.72
Masse cristalline	1.36	6.33
Eau-mère	1.44	7.92
Cristaux	0	3.37
IV.		
Solution primitive	2.19	9.95
Masse cristalline	1.76	7.82
Eau-mère	2.43	10.16
Cristaux	0	1.67
V.	Centièmes d'iode.	
Solution primitive	1.63	5.11
Masse cristalline	1.14	3.61
Eau-mère	1.89	5.52
Cristaux	0	0.7
VI.		
Solution primitive	1.37	10.16
Masse cristalline	0.98	7.75
Eau-mère	1.46	10.87
Cristaux	0	1.4.

B. Solutions de m-crésol dans le phénol.

Suivant M. EYKMAN le m-crésol, dissous dans le phénol, produit une dépression moléculaire trop petite [1]), c'est à dire 48 au lieu de 72.

Dans les expériences suivantes M. VAN BYLERT employa comme indicateur tantôt de l'urée dont la détermination quantitative se faisait d'après la méthode modifiée par M. EYKMAN au moyen d'une lessive alcaline bromée, tantôt de l'iode dont la quantité fut dosée par le titrage au moyen du thiosulfate sodique.

Quant à l'évaluation de la quantité de m-crésol, dissous dans le phénol, l'auteur se convainquit qu'on y parvient avec une exactitude suffisante en déterminant la solubilité du mélange dans l'eau à une température constante (6°.75 C.). Des expériences préalables avaient donné pour résultat que la quantité V d'eau requise pour la dissolution complète à 6°.75 d'un mélange de $(1 - x)$ gr. de phénol et de x gr. de m-crésol, pouvait être déduite de la formule

$$V = (1 - x)\ 13.9 + 139\ x.$$

Pour une température de 13° C., observée dans quelques expériences, celle-ci devenait

$$V = (1 - x)\ 13.25 + 121\ x.$$

Les résultats obtenus sont contenus dans l'aperçu suivant.

I.	Centièmes d'urée.	Centièmes de m-crésol.
Solution primitive	1.87	3.37
Masse cristalline	0.8	1.31
Eau-mère	1.78	3.2
Cristaux	0	valeur négative.

1) Voir: Zeitschrift für physikalische Chemie V, 339. Ce Recueil IX, p. 291.

II.	Centièmes d'urée.	Centièmes de m-cresol.
Solution primitive	1.9	4.83
Masse cristalline	1	2.4
Eau-mère	1.7	5.5
Cristaux	0	valeur négative.

III.	Centièmes d'iode.	
Solution primitive	1.67	18.55
Masse cristalline	0.86	9
Eau-mère	1.76	18.7
Cristaux	0	valeur négative.

C. *Solutions d'antimoine dans l'étain.*

MM. Heycock et Neville [1]) ont constaté, que la dissolution de l'aluminium, du cuivre, du nickel, du palladium, du zinc, cadmium et du plomb dans l'étain donne lieu à une dépression du point du fusion, tandis que la dissolution de l'antimoine dans le même dissolvant produit l'effet contraire.

M. van Bylert, en examinant les mélanges des deux métaux nommés, se servit de l'argent comme indicateur; la quantité en fut dosée par le titrage avec le rhodanure ammonique, l'alun ferrique servant d'indicateur.

Pour la détermination de l'antimoine l'auteur appliqua la méthode de Marsh, comme elle a été modifiée pour le dosage de l'arsenic par M.M. Gautier [2]), et Kühn et Saeger [3]). L'auteur réussit à assurer la transformation complète de l'antimoine en hydrogène antimonié en ajoutant de l'amalgame de sodium au mélange métallique dissous dans le mercure et en décomposant la combinaison de sodium et d'antimoine par l'acide sulfurique dilué.

Le dosage de ce dernier métal se basait sur la décompo-

---

1) Journ. of the Chem. Society. 330, 387 (1890).
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris. 2, 250 (1875).
3) Berl. Ber. 23, 1798 (1880).

sition du gaz SbH_3 par la chaleur dans des tubes en verre pesés d'avance.

L'alliage fut préparé en fondant de l'étain dans un creuset en fer et en ajoutant la quantité requise d'antimoine et d'argent. Après un quart d'heure de repos il s'était déposé sur la paroi du creuset une masse cristalline suffisante; la portion restée liquide fut coulée sur une dalle lisse

Voici le résultat l'analyse:

	Centièmes d'argent.	Centièmes d'antimoine.
Solution primitive	0.91	4.96
Masse cristalline	0.75	4.98
Eau-mère	0.94	4.65
Cristaux	0	6.29.

D. *Solution de β-naphtol dans la naphtaline.*

D'après une communication écrite de M. Eykman on observe une élévation contenue et régulière du point de congélation dans les solutions à concentration croissante de naptaline dans le β-naphtol; en effet ce point s'élève successivement de 79° (p. d. f. de la naphtaline) à 120° (p. d. f. du β-naphtol.

M. Van Bylert se servit de l'iode comme troisième substance ajoutée. Il en détermina la quantité en dissolvant les mélanges des trois substances dans l'éther, en agitant le liquide avec un excès de thiosulfate sodique de teneur connue et un peu d'iodure potassique, et en titrant l'excès du réactif avec la solution d'iode sous addition de solution d'amylum.

La solution éthérée, contenant les deux composés organiques, fut agitée avec la lessive de potasse afin de la débarrasser du β-naphtol. Par l'addition d'acide sulfurique dilué à la liqueur alcaline le naphtol se précipita; la quantité en fut déterminée en le dissolvant dans l'éther, en évaporant à sec à la température ordinaire et en séchant le résidu à 45° C..

Résultat de l'expérience:

	Centièmes d'iode.	Centièmes de β-naphtol.
Solution primive	1.34	9.08
Masse cristalline	1 [1])	9.0
Eau mère	1.2 [1])	8.5
Cristaux	0	11.5.

CONCLUSIONS.

A. *Mélanges de thiophène et de benzine.*

En passant en revue les résultats des expériences exécutées avec ces deux corps, on trouve dans un cas une valeur négative pour la quantité de thiophène contenu dans les cristaux. Ce résultat est peut-être dû à une erreur commise, mais il se peut bien que la séparation incomplête des cristaux et de l'eau-mère en soit la cause.

En rejetant les données de la seconde expérience et en calculant la proportion de thiophène cristallisé avec la benzine, on trouve les chiffres suivants:

I.	III.	IV.	V.	VI.
41 p. c.	44 p. c.	17 p. c.	14 p. c.	14 p. c.

de la masse totale contenue dans la solution primitive.

Si l'on prend en considération, que les expériences V et VI sont exécutées en employant l'iode comme troisième substance et que par là les résultats sont moins sujets à caution, l'auteur arrive à la conclusion, que dans les solutions de thiophène dans la benzine le premier corps cristallise avec le dissolvant, et que le proportion en est environ égale à 10 p. c. de la teneur en thiophène de la solution primitive.

---

1) Dans ces deux expériences il y avait une perte en iode par volatilisation.

B. *Mélanges de m-crésol et de phénol.*

Comme on a pu le remarquer, les valeurs de x sont toujours négatives dans les trois expériences citées.

L'auteur en déduit, que le m-crésol ne cristallisait pas dans les mélanges examinés avec le phénol.

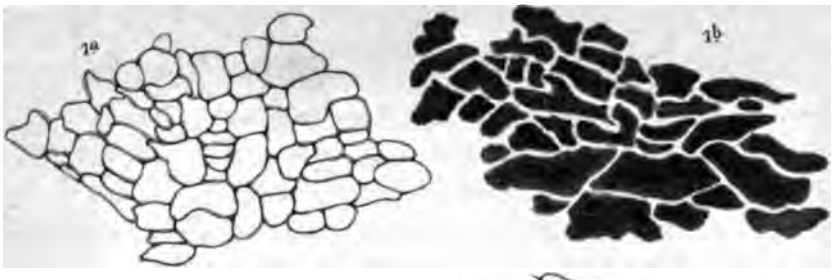
C. *Mélange d'étain et d'antimoine* et D. *solution de β-naphtol dans la naphtaline.*

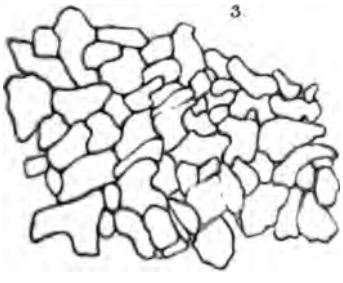
Dans ces deux expériences on a observé une élévation du point de fusion.

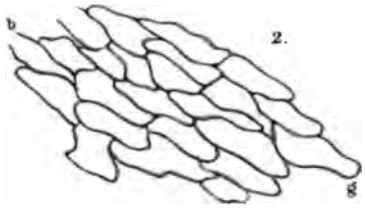
M. Tammann a déjà remarqué ce fait et l'a rattaché à la présence d'une quantité plus considérable de la matière dissoute dans la masse cristalline séparée que dans l'eau-mère.

Les résultats de M. Van Bylert confirment en tout point l'observation faite par M. Tammann.

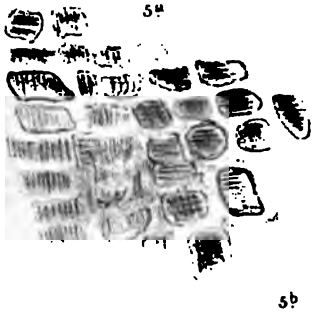
A. C. O.

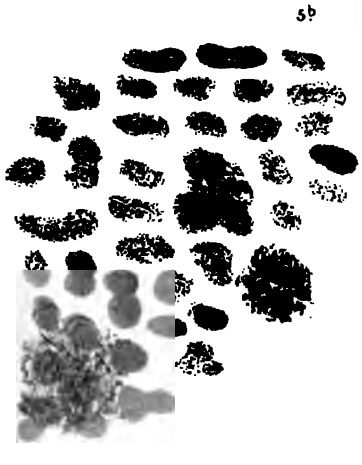

1a
1b


3.


b
2.
8

4.
6.


5a


5b

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte,

PAR M. H. BEHRENS.

Des plaques polies d'acier et de fer peuvent être élaborées, afin de les étudier au microscope, par une attaque d'acide azotique très faible (H. C. SORBY Iron 1887, pag. 27), ou en les plongeant pendant deux minutes dans l'acide chlorhydrique de 0.05 % et en les chauffant ensuite jusqu'à ce qu'elles aient pris une teinte jaune. (WEDDING Stahl und Eisen 1889, pag. 264.) C'est surtout par la dernière méthode qu'on peut faire paraître distinctement les détails les plus subtils. Toutes les deux cependant ont un certain degré d'incertitude, résultant de la possibilité d'une modification considérable dans l'effet d'acides très faibles, par une légère souillure de la surface polie du métal. Ceci est surtout le cas pour la méthode de WEDDING, où l'effet d'une attaque très faible est renforcé par des couleurs du recuit, dépendant elles mêmes de l'attaque précédente.

SORBY conseille un polissage à l'oxyde de fer avec un linge humide, et en effet il suffit presque toujours. WEDDING

prescrit un usage abondant d'eau pendant le polissage, ensuite il recommande de brosser et de laver à l'alcool, le chloroforme et l'éther. Il va sans dire que ces dissolvants peuvent faire plus de mal que de bien, lorsqu'on s'est servi d'un lut de baume de Canada ou de cire et que le lavage n'a pas été fait avec le plus grand soin. En outre on n'est jamais sûr, qu'une quantité minime de sels basiques, produits par l'attaque, ne soit restée sur le métal, ce qui modifie certainement les couleurs du recuit. L'un et l'autre m'ont tellement retardé dans un examen comparé d'acier à divers degrés de dureté, que je me suis décidé à renoncer à l'attaque et aux couleurs du recuit, encouragé dans cette voie par une remarque de Sorby et par des observations sur différentes sortes de bronze.

Par des expériences directes concernant la dureté des plaques attaquées il était évident que l'acier trempé n'est pas une substance homogène. Cependant dans de pareilles expériences on a certainement affaire à des agrégats de grains durs et à des agglomérations anormales de matière plus douce, car selon Sorby le volume des grains diminue par des opérations mécaniques et par la trempe de l'acier jusqu'à 0.015 m.m. Afin qu'on puisse observer les grains détachés l'un de l'autre, il faut tâcher d'obtenir un haut relief par la taille, et procéder pendant le polissage de manière que ce relief reste intact autant que possible. Quiconque s'est occupé de la préparation d'objets microscopiques de roches dures, sait qu'un tel relief, produit par une différence dans l'écurage, peut devenir assez profond et marqué, mais qu'on ne réussit pas toujours à l'obtenir suffisamment.

Avec l'acier trempé et la fonte blanche, ferrosilice et ferrochrome, j'ai obtenu les meilleurs résultats de la façon suivante. La plaque avait été usée par un frottement avec de l'éméri très fin (N°. 20) et de l'eau sur une lame de verre dépoli, jusqu'à ce qu'elle fût devenue d'un gris égal et commençât à peine à luire. Vers la fin de l'opération on donne à la

plaque un mouvement de va et vient en la pressant en même temps contre un épais fil de fer afin de rendre rectilignes et parallèles les fines raies qui pourraient rester. Elles ne peuvent être confondues alors avec les raies sinueuses du relief à obtenir.

Puis vient le polissage avec de l'oxyde d'étain chauffé au rouge, délayé dans un peu d'eau et répandu sur une planchette en bois dur et à fibres très fines. On continue le polissage jusqu'à siccité; c'est ainsi qu'on obtient la préparation parfaitement blanche, exempte de tâches et de stries. Il ne faut pas user ou polir plus longtemps qu'il n'est nécessaire, surtout sur une plaque sèche; car alors on obtiendrait des préparations unies luisantes, qui montrent très peu de relief.

Pour l'examen microscopique il faut observer à la lumière réfléchie et se servir de verres grossissant deux cents fois; la construction de la plupart des microscopes ne convient pas à cet ordre de recherches. Un petit appareil d'éclairage inventé par R. Beck et recommandé par Sorby (Iron 1886, p. 459) m'a rendu de bons services. La lumière (lumière du soleil réfléchie par une surface blanche ou lumière d'une lampe bien claire) est réfléchie vers l'objet par une plaque de verre, fixée au dessus de l'objectif sous un angle de 45° et concentrée sur l'objet par les lentilles de l'objectif. Au moyen de ce simple appareil d'éclairage l'on peut obtenir après les avoir grossies six cents fois des images convenables de préparations métalliques luisantes. La lumière d'une lampe est préférable pour obtenir de fortes ombres; on place alors le microscope de manière qu'une partie seulement du champ de vision soit éclairée par des rayons excentriques.

En opérant de cette façon on voit sur des lames polies d'acier dur un fin réseau de lignes sombres, dont le cours sinueux suit la forme irrégulière des grains luisants, plus ou moins arrondis, séparés les uns des autres par ces lignes. Les dimensions des grains varient de 10—25 microm.m.,

tandis que les lignes sombres ont une largeur d'à peine la moitié. Le recuit de l'acier jusqu'à la teinte bleu clair a peu d'influence sur l'image microscopique, si ce n'est que le contraste du clair et de l'obscur soit moins prononcé. Je n'ai pas observé jusqu'ici sur des lames polies la structure porphyritique de l'acier recuit, vue par Wedding. Au contraire j'obtins bientôt la preuve que la structure est modifiée par des opérations mécaniques. La fig. 1 *a* représente l'image d'une lame polie d'acier martelé pour perce-métaux, la fig. 2 celle de tôle d'acier mince. Dans toutes les deux les grains ont une forme irrégulière et sont répandus sans ordre, tandisque dans la fig. 3 dessinée d'après une préparation de fil d'acier, ils ont une forme allongée et sont placés en rangées (le grossissement des fig. 1—3 est de quatre cents fois).

Impossible de faire paraître cette structure sur des plaques non durcies des mêmes échantillons d'acier, qu'en les chauffant à blanc. Par ce traitement les grains deviennent plus grands, d'une forme plus régulière, plus distinctement limitée; le métal devient cassant, se prête moins au durcissement, s'approche du caractère de l'acier cémenté brut. Par la fusion et le lent refroidissement d'acier d'outillage on obtient un métal, présentant de belles dendrites rectangulaires, ressemblant aux produits cristallins que renferme l'acier cémenté brut. Tandis que la structure et les autres propriétés de l'acier, gâté par un chauffage à blanc (acier brûlé), peuvent être rétablies en quelque sorte en le forgeant à la température du rouge, je n'y ai jamais réussi avec de l'acier cristallisé par fusion. Les dendrites dures furent peu changées, le métal resta cassant, et ne se prêta pas au durcissement. De pareilles expériences avec de l'acier de cémentation brut fournirent aussi un résultat défavorable, de sorte que pour le moment j'ai dû renoncer à mon dessein de rechercher le changement des cristaux en grains irréguliers. La manière, dont la structure particulière — un réseau de fer avec des enclaves d'un carbure d'un point de fusion plus bas — peut se former, reste encore incertaine. On

pourrait se figurer que des squelettes cristallins très fins d'un fer pauvre en carbone, près du point de solidification du carbure dur qui forme de plus grands cristaux, eussent encore une flexibilité suffisante pour pouvoir reculer devant ces grands cristaux et prendre ainsi le caractère d'un réseau de jonction. Le raffinage technique de l'acier de cémentation fait présumer qu'on pourra obtenir une telle structure non seulement par une cristallisation hâtée (la coulée de l'acier au creuset), mais aussi par le mélange mécanique (paquetage) d'un fer riche en carbone avec un autre pauvre en carbone.

La fig. 1 *b* est l'image d'acier attaqué par un acide. Une lame du même acier que celui de la fig. 1 *a* fut plongée après le durcissement et le polissage dans de l'acide sulfurique faible (1 sur 500 d'eau) jusqu'à ce qu'on aperçût quelques bulles gazeuses, puis lavée avec soin et séchée. Les grains durs étaient devenus ternes et bruns, tandis que les lignes sinueuses entreposées se présentaient avec une teinte blanchâtre. Ces dernières sont donc non seulement plus douces, mais aussi moins riches en carbone que les grains.

De l'acier non durci donne après l'attaque des acides faibles une image beaucoup moins distincte, puisque les grains deviennent gris clair quelquefois irisés. Sorby attribue l'irise à l'alternation régulière de couches de fer doux et du carbure dur de l'acier de cémentation et de la fonte blanche. J'ai cherché cette particularité de la structure avec des grossissements de 300 à 600 fois, dans cinq différents échantillons d'acier, mais je n'ai pu observer qu'une moucheture très fine. La présence dans l'acier doux de lamelles minces du carbure très dur qu'on trouve dans la fonte blanche n'est pas probable, puisque la dureté de mélanges dépend toujours de la substance la plus dure qui s'y trouve.

Il semble peu connu que la fonte grise puisse être durcie de la même manière que l'acier. Dans ce but il faut la chauffer jusqu'au point de fusion du cuivre rouge et la plonger ensuite dans de l'eau dont le point d'ébullition a été élevé par l'addition d'acide sulfurique. Les variétés à grain fin (fer de cubilot de petits objets, fer brut de Pontypool et Blainavon) peuvent être tellement durcies par ce traitement qu'elles coupent le verre à la façon des diamants de vitrier et produisent des raies profondes dans le feldspath. Les variétés à gros grain (Lowmoor, Dannemora) restent apparemment douces, cependant on trouve dans la poudre grosse du métal bon nombre de grains durs. La fonte blanche ne présente rien de cette nature; chauffée au rouge vif elle ne subit aucun changement sensible, n'importe quelle manière de refroidissement on ait employée.

Il était tout près d'examiner la structure de la fonte durcie et de la comparer à celle de l'acier et de la fonte douce. Une différence principale se montra immédiatement, à savoir que sur des plaques polies de fonte durcie on n'observe rien que des traces d'assez grandes accumulations de graphite, qui dans les variétés à grain fin se présentent comme des taches rondes. Attaquée de la façon indiquée ci dessus pour l'acier durci, la fonte grise à grain fin, n'ayant subi aucun changement, se présente ainsi qu'il est représenté dans la fig. 4 (200 fois grossis; de même dans les fig. 5 et 6). On voit des globules sphéroïdiques, placées en rangées formant des rectangles. Elles ont une teinte un peu plus claire que le réseau environnant, ce qui devra être attribué à ce qu'elles contiennent moins de particules de graphite, qu'on trouve accumulées surtout à leur contour, et qu'il faut bien distinguer des agrégats plus grands et irrégulièrement répandus de plaques graphitiques qu'on peut déjà observer avec une bonne loupe.

Une préparation de fonte durcie attaquée fournit une image beaucoup plus nette (fig. 5). Les globules sont devenues

d'un brun uni, les intervalles d'un gris clair uni. Dans certaines préparations le graphite avait disparu excepté les grands agrégats; dans quelques unes on remarquait des poussières dans les intervalles et des paquets de fines lamelles au milieu des globules (analogue à la structure lamellaire de l'acier de Sorby?).

La fig. 6 rend l'image d'une préparation de fonte durcie et radoucie ensuite par le chauffage au rouge. De même que dans la fig. 4 tout est gris, tâcheté de graphite, quoique moins que dans la fonte primitive. La différence principale cependant réside dans la répartition modifiée des particules de graphite. Dans la fonte durcie et puis recuite elles se présentent comme des enclaves centrales et périphériques des globules; elles ont donc été transportées de la masse principale dans les globules pendant le durcissement et le recuit.

En vue de cela on peut supposer qu'à la température du rouge le carbone (graphite?) est dissous par le fer, formant avec lui une combinaison, instable en présence de graphite non dissous (Sorby dans Iron 1886, p. 458). Elle peut être rendue stable par un brusque refroidissement, peut être aussi par quelques centièmes de chrome qui donnent à l'acier une dureté constante, enfin par un chauffage prolongé à une température près du point de fusion qui fait dissoudre toute la teneur en carbone. La fonte grise douce serait selon cette manière de voir un mélange intime d'un carbure de fer pauvre en carbone et de carbone libre; la fonte durcie (et par analogie aussi l'acier durci) un mélange non stable de carbures relativement riches en carbone et de carbone libre; l'acier chromé, l'acier brûlé et la fonte blanche devraient être regardés comme carbure de fer stable.

La grande différence en solidité entre l'acier riche en carbone et la fonte grise d'une teneur en carbone un peu plus élevée, devra être attribuée principalement, à ce qu'il me semble, à la structure cristalline de la fonte, et non aux lamelles de graphite qui y sont répandues. Car si ceci était

le cas une pièce de fonte devrait se casser de la même façon qu'un morceau de gneiss. De même que les plans de rupture se présentent ici comme des plans de clivage d'accumulations stratifiées de lamelles de mica, les plans de rupture de la fonte devraient être recouverts de lamelles luisantes de graphite. Cela n'est pas du tout le cas, et l'exemple du granit nous apprend que la solidité d'un mélange cristallin n'est que peu diminuée par des lamelles irrégulièrement répandues d'un matérial doux et facile à cliver. On ne peut non plus attribuer la grande différence en solidité à la teneur en carbone assez faible de la masse constituante principale de la fonte. En effet celle-ci est si douce et si peu fragile, que par des coups avec un objet pointu on peut y produire des enfonçures assez profondes, sans morcellement. La fonte à grain fin a une structure assez régulièrement cristalline; ses grandes globulites sont placées en rangées, se croisant en angles droits (cristallites de Vogelsang), et ceci doit conduire à développer le clivage. Quelque chose de pareil se retrouve dans l'acier cémenté brut et dans l'acier brûlé, tandis que dans l'acier façonné le clivage est réduit à un minimum par la forme irrégulière des grains et le cours sinueux des fils de fer interposés [1]. Il en résulte que l'élaboration mécanique des blocs d'acier fondu est exigée et le sera toujours même quand on réussirait à produire des gueuses exemptes de scories et de bulles de gaz. Quand par l'élaboration mécanique de l'acier la grandeur des grains est diminuée en même temps (Sorby Iron 1887, p. 29), non seulement la solidité et l'élasticité des outils qu'on en fabrique seront augmentées, mais aussi leur tranchant. Car par la composition de particules douces et dures, le tran-

---

1) Qu'on compare les variétés de la fonte blanche: la fonte miroitante grosse cristalline, fragile au plus haut degré, se cassant par des plans de clivage nets; au contraire la fonte blanche à fibres fines enchevêtrées est extrêmement difficile à écraser; quelques variétés atteignent la solidité de l'acier durci riche en carbone.

chant d'un couteau en acier ne peut être autre chose qu'une scie très fine, dont les dents ont au moins une distance de 0,005 m.m., et le diamètre de la pointe d'une aiguille en acier ne pourra pas aisément être fabriqué moindre que celui des plus petits grains d'acier dur, environ de 0,01 m.m. L'expérience nous apprend aussi qu'une telle pointe se casse ou se courbe quand on l'aiguise à outrance. Pour atteindre avec des outils en métal le tranchant proverbial du verre cassé on devrait trouver un métal aussi tenace et aussi élastique que l'acier et en même temps aussi homogène que le verre.

Qu'il me soit permis, en terminant, de signaler d'un seul mot que la structure de l'acier et de la fonte grise correspond essentiellement avec celle des alliages. J'espère éclaircir sous peu ce point par un examen des alliages du cuivre avec l'étain, et du cuivre avec l'argent.

DOSAGES DE CARBONE.

A. Acier pour outils (Analyses tirées de „Engineer's chimistry").

Echantillon 1.

	Ac. mou.	Ac. trempé.	Ac. recuit.
C dissous	0.89	0.58	0.98
C graphitique	0.29	trace	0.20

Echantillon 2.

	Ac. mou.	Ac. trempé.	Ac. recuit.
C dissous	0.80	0.66	0.79
C graphitique	0.34	0.07	0.44

Probablement le dosage du carbone dissous a été fait par la méthode colorimétrique; pourtant les grandes différences en carbone graphitique restent pour prouver la migration du carbone pendant la trempe et le recuit de l'acier.

B. Fonte grise de Pontypool, Cold blast.
(Analyses faites dans le laboratoire de chimie de l'Ecole polyt. de Delft, par M.M. VAN DER MEULEN et KOOMANS).

Echantillon 1.

	Fonte trempée.	Fonte recuite.	
C dissous	1.01	0.69	Dosé comme CO_2 en oxydant par CrO_3 en H_2SO_4. (Sarnström-Gmelin).
C graphitique	1.50	1.63	
Total	2.51	2.32	

Echantillon 2.

Très dur après la trempe.

	Fonte trempée.	Fonte brute.	
C dissous	1.27	0.91	Moyen de deux déterminations concordantes. Le dosage du C total eut lieu en traitant le fer par le chlore et en chauffant le résidu dans de l'oxygène. (WÖHLER).
C graphitique	0.99	2.05	
Total	2.26	2.96	

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 *a*. Plaque d'acier à outils carré (forgé), durcie au rouge sombre et polie.

„ 1 *b*. Plaque du même acier, durcie, polie et attaquée par de l'acide sulfurique 1 : 500.

„ 2. Plaque d'acier à outils cylindrique (étiré, épaisseur 4 mm.), durcie et polie. Les lettres *l* et *g* indiquent l'axe du fil d'acier.

„ 3. Tôle d'acier mince (ressort d'une pendule), durcie et polie. Grossissement de 1 à 3 = 400 fois.

„ 4. Plaque de fonte grise douce, polie et attaquée par de l'acide sulfurique 1 : 500.

„ 5 *a*. Plaque du même fer, durcie au rouge vif, polie et attaquée.

„ 5 *b*. Plaque d'une autre fonte grise, préparée de la même manière que 5 *a*.

„ 6. Plaque de la même fonte que 5 *b*, chauffée au rouge après le durcissement, ensuite polie et attaquée.
Grossissement de 4 à 6 = 200 fois.

EXTRAITS.

Sur la solubilité des cristaux mixtes formés par le mélange de deux corps isomorphes,

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

Les recherches sur la solubilité d'un mélange de deux sels dans l'eau ont mené à des résultats qui peuvent se formuler de la manière suivante.

1°. Plusieurs couples de sels donnent une seule solution de composition définie à la pression atmosphérique et à une température définie, pourvu que le liquide contienne un excès des deux sels à l'état solide.

2°. D'autres couples de sels, notamment ceux qui sont isomorphes ou qui peuvent se combiner pour former un sel double, ne fournissent point de solution définie sous les mêmes circonstances.

Les sels appartenant à la première catégorie se comportent conformément à la règle donnée par M. WILLARD GIBBS par rapport aux conditions d'équilibre d'un système de plusieurs phases coexistantes, tandis que au contraire ceux de

1) Zeitschrift für physik. Chem. VIII. p. 504—530 et 531—535.

la seconde catégorie offrent en apparence des anomalies et semblent être en contradiction avec la règle sus-dite.

Or cette contradiction a été levée par M. Bakhuis Roozeboom dans ses recherches sur l'astrakanite [1]). L'auteur trouva que des couples de sels qui peuvent se combiner pour former un sel double, peuvent donner à une température constante des solutions de composition très différente tant que le liquide ne contient à l'état solide que le sel double, mais que la solution acquiert une composition définie quand elle contient, outre le sel double, un excès d'un des deux composés ou d'un sel double, différent du premier quant à la composition. L'anomalie apparente disparait dès qu'on considère le sel double comme représentant une seule phase.

Quant aux sels isomorphes, la composition de la solution dépend encore de la masse de l'excès des deux sels à l'état solide. C'est la non-observance de cette règle qui a induit M. Rudorff [2]) à donner une explication erronée des phénomènes observés par lui dans ses recherches sur l'action réciproque des sels dans leurs solutions.

M. Duhem a tâché, en 1886, de donner l'explication de ce fait en admettant que pour les sels isomorphes il y a égalité de potentiel à l'état solide et à l'état dissous pour des quantités moléculaires des deux sels. Mais en tâchant de mettre d'accord les conclusions qu'on tire de cette thèse avec les propriétés des corps isomorphes, on se convainc facilement, comme le démontre M. Roozeboom, que la théorie de M. Duhem est inadmissible.

On arrive à des résultats bien plus satisfaisants quand on considère, avec M. Retgers, les sels mixtes qui se déposent d'une solution de deux sels isomorphes comme des mélanges entierement homogènes ou comme des „solutions solides" suivant la conception de M. van 't Hoff.

---

1) Ce Recueil. VI. p. 333 (1887).

2) Pogg. Ann. **148** p. 460 et Sitzungsber. 1885. I. p. 356 u. f.

En partant de cette considération, M. Roozeboom arrive à la conclusion que, à une température et à une pression définies, les concentrations C_1 en C_2 des deux sels constituants dans la solution liquide dépendent de leur proportion a dans la solution solide.

D'après l'auteur on pourrait déduire la connexion qui existe entre a et C_1 et C_2 d'une manière analogue à celle que M. Planck [1]) appliqua dernièrement pour trouver la relation entre la proportion de deux corps à l'état liquide et à l'état gazeux. Mais pour cela il serait nécessaire de connaître exactement le degré de dissociation en iones des substances dissoutes dans l'eau, et vu que notre connaissance à ce sujet est encore très défectueuse, on devra bien renoncer provisoirement à l'application de la méthode signalée. C'est pourquoi l'auteur suit une autre route pour connaître les conditions d'équilibre qui s'établiront entre les cristaux mixtes et leur solution à des concentrations différentes.

En suivant la méthode appliquée par M. Konovaloff dans ses recherches sur la pression de vapeur des mélanges de liquide, il arrive à déduire la loi générale qui détermine l'équilibre en question. Comme il existe des liquides qui se mélangent en toute proportion, on trouve de même des corps solides qui peuvent former une série continue de cristaux mixtes; comme il y a des liquides qui ne se dissolvent l'un dans l'autre qu'en proportion restreinte, il y a aussi des corps solides que ne se mélangent que jusqu'à certaines limites.

L'auteur arrive à la conclusion que la loi générale peut se formuler de la manière suivante:

Si la pression osmotique d'une solution saturée de cristaux mixtes s'accroît ou diminue à mesure qu'un des corps constituants s'accroît ou diminue, la proportion

---

1) Zeitschrift für physik. Chemie. II. p. 405 (1888).

de ce corps dans la solution en comparaison du second sera plus grande ou plus petite que dans les cristaux mixtes.

Au moyen de cette loi l'auteur arrive par la discussion à établir les différents cas qui pourront se présenter lors de la solution ou de la séparation à l'état solide des cristaux mixtes.

A. Si les deux corps peuvent se mélanger pour former des cristaux mixtes en toute proportion imaginable, on aura à distinguer les trois cas suivants possibles.

1°. La composition de la solution variera d'une manière continue avec celle des cristaux mixtes dans les limites de 0 à 100 p. c. du corps le plus soluble.

2°. La composition de la solution tendra à devenir égale à celle des cristaux mixtes.

3°. La composition de la solution tendra à devenir égale à celle d'un des corps isolés; après la séparation successive de cristaux mixtes, il restera donc une solution sensiblement pure d'un des deux corps constituants.

B. Si la série des cristaux mixtes présente une lacune plus ou moins considérable, la composition de la solution sera parfaitement déterminée dès qu'elle contiendra un excès des deux corps, dont la composition est déterminée par les limites en deça et au-delà de la lacune dans la série isomorphe. Les deux cas possibles qu'on aura à distinguer sont les suivants:

1°. La proportion des concentrations des deux corps dans la solution $\frac{C_1}{C_2}$ sera située entre celles qui existent dans chacun des cristaux mixtes α_1 et α_2. Alors la composition de la solution qui s'évapore tendra à devenir constante. Au début les cristaux mixtes qui se déposent, auront suivant les circonstances une composition située entre 0 et x p. c. de l'un des deux corps constituants, ou entre y et 100 p. c. de ce même corps. Mais dès que le corps qui se sépare aura atteint la composition limite possible, la solution à

composition constante déposera les deux sortes de cristaux-limite possibles.

2°. La proportion des concentrations C_1 en C_2 peut être plus grande que celle des deux corps dans les cristaux mixtes (α_1 et α_2). Dans ce cas la composition de la solution restera constante jusqu'à ce que tous les cristaux-limite de la composition α_1 se soient transformés dans ceux de la composition α_2. Supposons qu'on commence avec une solution ne contenant qu'une proportion assez faible du corps le plus soluble, alors on obtiendra des cristaux mixtes de composition variable et dans lesquels la teneur en corps plus soluble s'accroît, jusqu'à ce qu'on ait atteint une certaine limite. Dès ce moment on observera un changement subit dans la composition des cristaux qui se déposent. Elle sera celle des cristaux-limite de la seconde catégorie. La solution conservera une composition constante tant qu'elle sera en contact avec les cristaux mixtes des deux catégories; mais, dès que tous ceux de la première catégorie se seront transformés en ceux de la seconde catégorie, la composition de la solution variera de nouveau jusqu'à ce qu'elle ne contienne que le corps le plus soluble à l'état sensiblement pur.

Ainsi donc, tandis que dans le cas B. 1 la solution conserve une composition constante jusqu'à évaporation complète, cette constance n'est que temporaire dans le cas B. 2, et tandis que dans le premier cas les cristaux déposés à la fin, quoique non-homogènes, présentent en total la même proportion des parties constituantes, cette proportion ne reste pas constante au second cas, bien que la solution soit de composition constante durant une certaine période. Jusqu'ici on n'a pas distingué ces deux cas parce qu'on a négligé de déterminer la composition de la solution qui fait équilibre avec les cristaux-limite.

On connaît plusieurs exemples de sels isomorphes qui présentent des lacunes dans la série des cristaux mixtes; mais attendu que ces cas n'ont pas été étudiés exactement, on ne sait pas au juste auquel des deux ils appartiennent.

M. Roozeboom est d'avis que les cristaux mixtes de chlorate potassique et de chlorate thalleux, qu'il a étudiés, représentent les phénomènes rangés sous le cas B. 1.

Le tableau suivant contient les résultats de cette recherche, exécutée avec tous les soins possibles:

N°.	P. S. de la solution.	1 Litre de solution contient en grammes.		mol. en mgr.		$C_1 + C_2$	$y = \frac{C_2}{C_1 + C_2}$	Moléc. de $KClO_3$ (en centièmes) contenues dans les cristaux mixtes.
		$TlClO_3$	$KClO_3$	$TlClO_3$ C_1	$KClO_3$ C_2			
I	1.0210	25.637	—	89.14	—	89.14	0	0
II	1.0222	19.637	16.884	68.27	56.15	124.42	45.13	2.00
III	1.0278	12.001	26.100	41.73	212.89	254.62	83.61	12.61
IV	1.0338	9.036	40.064	31.42	326.79	358.21	91.23	25.01
V	1.0359	7.885	46.497	27.42	379.26	406.68	93.26	36.30—97.93
VI	1.0360	7.935	46.535	27.60	379.57	407.17	93.22	
VII	1.0357	6.706	46.410	23.32	378.55	401.87	94.20	99.28
VIII	1.0363	6.723	47.109	23.37	384.25	407.62	94.27	99.60
IX	1.0345	4.858	47.312	16.89	385.91	402.80	95.81	99.62
X	1.0330	2.769	47.134	9.63	384.46	394.09	97.56	99.67
XI	1.0330	—	49.925	—	407.22	407.22	100	100

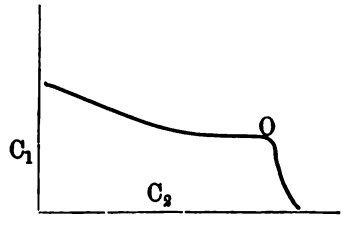
Les solutions VII—X déposaient des cristaux en écailles du type $KClO_3$, tandis que les solutions II—IV fournissaient des cristaux aciculaires beaucoup plus petits du type $TlClO_3$. La solution V donna les deux genres de cristaux; après qu'on les eût éloignés, la solution fut évaporée de nouveau. Il se séparait de nouveau un mélange des deux types de cristaux mixtes, et la solution avait la composition indiquée sous VI, sensiblement égale à celle de l'expérience V. En accord avec ce fait le total des cristaux déposés devait présenter la même composition que la solution. Cette conclusion fut confirmée par l'analyse. En effet on y trouva 93.8 p. c. de $KClO_3$ (en mol.), tandis que la solution contenait 93.2 p. c. de ce sel (en mol.). Les cristaux déposés dans l'expérience V avaient de même une teneur de 93.6 p. c. (en mol.). Par l'évaporation de la solution VI on obtint une nouvelle quantité des deux genres de cristaux mixtes; ceux-ci furent soigneusement purifiés de l'eau-mère adhé-

rente et séparés suivant la méthode de M. Retgers par l'emploi d'un mélange de benzène et d'iodure de méthylène; les cristaux les plus pesants contenaient 36.3 p. c. et les plus légers 97.93 p. c. de $KClO_3$ (en mol.).

On remarquera qu'il y a une grande lacune dans la série de cristaux mixtes, comprise entre ± 36 et 98 p. c. (en mol.) de $KClO_3$.

On déduit encore du tableau que la concentration d'une des parties constituantes dans la solution diminue régulièrement, tandis que la teneur des cristaux mixtes et de la solution par rapport à la seconde partie constituante augmente. Si l'on construit une représentation graphique de la proportion entre C_1 et C_2, on obtient deux courbes comme dans la figure ci-jointe, qui se rencontrent au point O sous un angle très-obtus. Ce point correspond à la composition de la solution, qui peut exister en contact avec les deux genres de cristaux limite.

M. Roozeboom a tâché enfin d'appliquer les formules pour la solubilité des mélanges solides aux chiffres obtenus par lui. Cette application cependant reste quelque peu incertaine à cause de la complication apportée par la dissociation en iones, dont on n'a pas de données exactes pour le cas examiné. Aussi l'auteur n'est pas arrivé à une conclusion décisive concernant la grosseur moléculaire des sels dans les mélanges isomorphes.



A. C. O.

Sur la formation des sels dans une solution alcoolique,

PAR M.M. CH. M. VAN DEVENTER ET L. TH. REICHER [1]).

Les auteurs ont continué les recherches qu'ils ont publiées antérieurement [2]) à ce sujet et donnent dans le mémoire cité un aperçu de leurs expériences sur la chaleur de neutralisation des acides halogénés, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque en solution alcoolique.

Ils se servaient de même d'alcool comme liqueur calorimétrique, et font ressortir les difficultés spéciales qui s'attachent à cette méthode d'expérimenter. Celles-ci consistaient:

1°. en ce que l'alcool a un poids spécifique et une chaleur spécifique beaucoup moindres que l'eau, et que par là l'influence de l'air ambiant sur la liqueur calorimétrique est beaucoup plus considérable que sur l'eau;

2°. en ce que la chaleur de dilution des acides forts dans l'alcool est très considérable. Les auteurs ont fini par employer une solution très diluée, ne contenant que 1 molécule d'acide sur 300 molécules d'alcool [3]).

Quant à la manière d'opérer, ils n'ont pas pu obtenir des résultats concordants en introduisant l'acide gazeux dans la solution alcoolique de l'éthylate; c'est pourquoi ils se sont servis de la méthode ordinaire, celle de mélanger les deux solutions préparées d'avance.

---

1) Zeitschr. f. physik. chemie. VIII, p. 536 et suiv.

2) Voir ce Recueil, T. IX, p. 155.

3) M. BERTHELOT trouva pour la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool les valeurs suivantes:

$HCl +$	$C_2H_6O +$	10.6 cal.
„ $+ 3$	„ $+$	13.8 „
„ $+ 300$	„ $+$	17.35 „

M.M. VAN DEVENTER et REICHER trouvèrent pour la chaleur de dissolution de HCl dans 513 C_2H_6O le chiffre $+ 17.6$ cal.

La teneur en acide halogéné fut déterminée suivant la méthode de M. VOLHARD, la concentration de la liqueur alcaline (qui devait être diluée par l'eau pour pouvoir bien observer le point de saturation) fut déterminée par l'essai alcalimétrique. Les quantités requises d'acide acétique et d'acide benzoïque furent pesées. Dans la plupart des expériences un des deux corps fut pris en léger excès. Les résultats obtenus par les auteurs sont consignés dans le tableau suivant qui contient en outre les valeurs déterminées de nouveau pour la chaleur de saturation de l'éthylate potassique par l'acide acétique.

$Na.C_2H_5O$, Alc. +	$C_2H_4O_2$, Alc. =	$Na.C_2H_3O_2$, Alc. + C_2H_6O : +	7.3
$K.C_2H_5O$, Alc. +	$C_2H_4O_2$, Alc. =	$K.C_2H_3O_2$, Alc. + C_2H_6O : +	7.5
$K.C_2H_5O$, Alc. +	$2C_2H_4O_2$, Alc. =	$K.C_4H_7O_4$, Alc. + C_2H_6O : +	7.8
$Na.C_2H_5O$, Alc. +	$C_7H_6O_2$, Alc. =	$Na.C_7H_5O_2$, Alc. + C_2H_6O : +	6.45
$Na.C_2H_5O$, Alc. +	ClH, Alc. =	Na.Cl (précip.) + C_2H_6O : +	11.2
$Na.C_2H_5O$, Alc. +	BrH, Alc. =	Na.Br, Alc. + C_2H_6O : +	12.4
$Na.C_2H_5O$, Alc. +	IH, Alc. =	Na.I, Alc. + C_2H_6O : +	11.2

Afin de faire apprécier ces données à leur juste valeur, il me semble utile d'ajouter quelques remarques, tirées du mémoire de M.M. VAN DEVENTER et REICHER.

1°. Dans leur note antérieure les auteurs donnèrent pour la chaleur de neutralisation de l'éthylate potassique par l'acide acétique le chiffre + 7.3 cal. Dans ce chiffre n'est pas comprise la chaleur de dissolution de l'acide acétique dans l'alcool. Une tentative pour en déterminer exactement la valeur échoua, et c'est pourquoi les auteurs ont préféré à cette méthode une détermination exacte de la chaleur de neutralisation de l'éthylate potassique par 1 et 2 mol. de $C_2H_4O_2$, tant à l'état liquide qu'à l'état dissous (dans l'alcool). Les résultats obtenus menèrent à la conclusion que la chaleur de dissolution cherchée est égale à environ — 0.2 ou — 0.3 cal. C'est en apportant cette correction qu'on obtient le chiffre + 7.5 paraissant dans le tableau.

2°. Le chlorure sodique formé par la transformation de

l'éthylate sodique se précipite. L'effet calorique observé est donc composé de deux effets divers, la chaleur de neutralisation des substances dissoutes et la chaleur de précipitation de NaCl dans l'alcool.

3°. La chaleur de neutralisation de l'éthylate sodique par l'acide iodhydrique fut déterminée indirectement par la double décomposition de l'iodure sodique et de l'acide chlorhydrique, parce que, en employant l'acide iodhydrique dans l'alcool, cet acide se décomposait peu à peu en iode libre et en hydrogène.

A. C. O.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Pages.

ANDREAE (J. L.). La tension de dissociation en rapport avec le degré de décomposition de la matière. 164

B.

BEHRENS (H.). Observations sur la formation de cristaux mixtes. 57

—— Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte. 261

BRUIJN (C. A. LOBRY DE). Sur l'hydroxylamine libre (Communication provisoire) 100

—— Sur le dosage du soufre dans le cuivre rouge. . . . 125

—— Sur l'explosivité de l'azotate d'ammonium 127

—— Un appareil pour déterminer indirectement les tensions de vapeur 132

—— et LEENT (F. H. VAN). Le dosage volumétrique du cuivre selon la méthode de DE HAEN 119

BUJLERT (A. VAN). Quelques observations cryoscopiques. . . 252

D.

DEVENTER (CH. M. VAN). Voyez: L. TH. REICHER et CH. M. VAN DEVENTER.

DORP (W. A. VAN). Voyez: S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

DOYER (J. W.). Sur la détermination des coefficients de solubilité. 41

E.

Pages.

ELION (H.). Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière. 85
—— Fabrication de la levure pure 90
—— Le dosage de la maltose, de la dextrose et des dextrines dans le moût et dans la bière. 113
—— Recherches des antiseptiques dans la bière. 116
EYKMAN (J. F.). Sur l'acide shikimique 155
—— Examen cryoscopique de solutions de sucre de canne. 160

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). L'action de l'acide azotique sur les amidines 231
—— Sur l'éthylaldoxime (acétaldoxime). 236

H.

HAMBURGER (H. J.). Les coefficients isotoniques et les globules rouges du sang 39
HOLLEMAN (A. F.). Recherches sur le fulminate de mercure . 65
—— Nouvelles recherches sur les dinitrosacyles. 211
—— Isonitro-anilacétone 223
Voyez aussi: DE VRIES (H. J. F.) et HOLLEMAN (A. F.).
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). De l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur quelques imides et sur la phtaldiamide 4
—— Sur la γ-amidoquinoléine 144

L.

LEENT (F. H. VAN). Voyez: C. A. LOBRY DE BRUIJN et F. H. VAN LEENT.
LESSEN (A. H. VAN). Sur un sel triple de l'acide nitreux $PbCuK_2(AzO_2)_6$ 13

M.

MOER (M. J. VAN DE). La recherche de la cytisine et l'identité de l'ulexine et de la cytisine 47
MULDER (E.). Sur une combinaison dérivée de l'acide tartrique. 171

R.

Pages.

REICHER (L. TH.) et DEVENTER (CH. M. VAN). Sur quelques propriétés remarquables du chlorure cuivrique à un point de vue thermique 21

—— Sur la formation des sels dans une solution alcoolique. 278

RETGERS (J. W.). Sur la décomposition du manganate de potassium par les sels d'ammonium 1

—— Contribution à la connaissance de l'isomorphisme, III. 15

—— Contribution à la connaissance de l'isomorphisme, IV. 25

—— Contribution à la connaissance de l'isomorphisme, V, VI et VII. 28

—— Contribution à la connaissance de l'isomorphisme, VIII, IX, X, XI et XII. 238

ROMBURGH (P. VAN). Sur l'action de l'acide azotique sur les éthers de l'acide phénylamidoformique 135

ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la Mer du Nord le long des côtes de la Hollande. 91

—— Sur la solubilité des cristaux mixtes formés par le mélange de deux corps isomorphes 271

T.

THOMAS (J. C. A. SIMON). Recherche sur la synthèse d'une nitramine de la série quinoléique 148

V.

VRIENS (J. G. C.). La pression de vapeur du chlorure cupricopotassique et de ses solutions 160

VRIES (H. J. F. DE) et HOLLEMAN (A. F.). Acétate de phénylhydrazine. 228

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétaldoxime. Voyez: *Ethylaldoxime.*

Acétate de phénylhydrazine. H. J. F. de Vries et A. F. Holleman. p. 228—230.

Acétate potassique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 279.

Acétate sodique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer. p. 279.

Acétylanisol (Para-). Action de l'acide azotique sur ce corps. A. F. Holleman. p. 215—219.

Acétylphénétol (Para-). Action de l'acide azotique sur ce corps. A. F. Holleman. p. 219—220.

Acide azotique. Sur l'action de l'acide azotique sur les éthers de l'acide phénylamidoformique. P. van Romburgh. p. 135—143.

—— L'action de l'acide azotique sur les amidines. A. P. N. Franchimont. p. 231—235.

Acide hydroshikimique. Produit de l'action de l'hydrogène sur l'acide shikimique J. F. Eijkman. p. 157.

Acide nitreux. Sur un sel triple de l'acide nitreux $PbCuK_2(AzO_2)_6$. A. H. van Lessen. p. 13—14.

Acide p-oxybenzoïque. Produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide shikimique. J. F. Eijkman. p. 157.

Acide phénylamidoformique. Sur l'action de l'acide azotique sur les éthers de l'acide phénylamidoformique. P. van Romburgh. p. 135—143.

Acide shikimique. Sur l'acide shikimique. J. F. Eijkman. p. 155—160.

Acide tartrique. Sur une combinaison dérivée de l'acide tartrique. E. Mulder. p. 171—210. [Analyses du produit insoluble (formé par l'action du chlorure éthylique) p. 171—175. Le produit in-

soluble envers l'alcool pur. p. 175. Sur le corps formé du produit soluble par le gaz chlorhydrique. p. 175—182. Le disodium-tartrate d'éthyle combiné avec 1 mol. d'alcool sur 1 mol. du tartrate envers le chlorure d'éthyle. p. 182—187. Sur le chlorure de sodium amorphe. p. 187—189. Méthode pour avoir des sels cristallisables à l'état amorphe. p. 189. Le produit soluble dissous dans du chlorure d'éthyle envers le bioxyde de carbone. p. 189. Le produit soluble et insoluble en solution aqueuse ou alcoolique envers quelques sels. p. 190—191. Etude spéciale de la combinaison cuivrique. p. 192—202. Comparaison des corps dérivés du produit soluble et insoluble par le gaz chlorhydrique. p. 203—204. Moment de l'introduction du groupe C_2H_5. p. 204—205. L'eau de baryte envers le produit soluble et insoluble et les corps formés par le gaz chlorhydrique avec ces produits. p. 205. Le tartrate d'éthyle mélangé avec 4 (C_2H_5ONa) sur 1 mol. p. 205—206. Combinaisons qui dérivent probablement de l'acide tartryltartrique. p. 206—207. Résumé. p. 207—210.]

Acide tartryl-tartrique, Voyez: *Acide tartrique.*

Acier. Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte. H. Behrens. p. 261—270.

Amidines. Action de l'acide azotique sur ces corps. A. P. N. Franchimont. p. 231—235.

γ-Amidoquinoléine. Sur la γ-amidoquinoléine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 144—147.

Antimoine. Observations cryoscopiques. A. van Bijlert. p. 257—258.

Antiseptiques. Recherche des antiseptiques dans la bière. H. Elion. p. 116—118.

Arséniates. Phosphates et arséniates du type $AzH_4 . Mg . PO_4 + 6 H_2O$. H. Behrens. p. 61—64.

Azotate ammonique. Sur l'explosivité de l'azotate ammonique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 127—131.

Azotate argentique. Relations isodimorphiques avec les azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins. J. W. Retgers. p. 15—21.

Azotate de propionamidine. A. P. N. Franchimont. p. 234.

Azotates alcalins. Relations isodimorphes des azotates alcalins avec les chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins et de l'argent. J. W. Retgers. p. 15—21.

B.

Benzoate sodique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 279.

Bière. Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière. H. Elion. p. 85—89.
1°. Dosage de l'extrait. p. 85—87. 2°. Dosage de la maltose. p. 87—89.
—— Recherches des antiseptiques dans la bière. H. Elion. p. 116—118.
Bromate argentique. Relations isodimorphiques avec les azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins. J. W. Retgers. p. 15—21.
Bromates alcalins. Relations isodimorphiques des bromates alcalins avec les azotates, chlorates et iodates des métaux alcalins et de l'argent. J. W. Retgers. p. 15—21.
Bromure sodique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 279.

C.

Carbonate sodique. Tension de dissociation du carbonate sodique hydraté. J. L. Andreae. p. 170.
Coefficients de solubilité. Sur la détermination des coefficients de solubilité. J. W. Doyer. p. 41—46.
Coefficients isotoniques. Les coefficients isotoniques et les globules rouges du sang. H. J. Hamburger. p. 39—41.
Chlorate argentique. Relations isodimorphiques avec les azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins. J. W. Retgers. p. 15—21.
Chlorates alcalins. Relations isodimorphiques des chlorates alcalins avec les azotates, bromates et iodates des métaux alcalins et de l'argent. J. W. Retgers. p. 15—21.
Chlorure cuivrique. Sur quelques propriétés remarquables du chlorure cuivrique à un point de vue thermique. L. Th. Reicher et Ch. M. van Deventer. p. 21—25.
Chlorure de benzoyle. Action sur le fulminate mercurique. A. F. Holleman. p. 70—76.
Chlorure cuprico-potassique. La pression de vapeur du chlorure cuprico-potassique. J. G. C. Vriens. p. 160—164.
Chlorure sodique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 279.
Chlorure strontique. Tension de dissociation du chlorure strontique hydraté. J. L. Andreae. p. 167—169.
Chromate argentique. Sel double avec le sulfate argentique. H. Behrens. p. 60—61.
Chromates. Voyez: *Sulfates.*
***m*-Crésol.** Observations cryoscopiques. A. van Bylert. p. 256—257.

Cristaux mixtes. Observations sur la formation de cristaux mixtes. H. Behrens. p. 57—64.

1°. Sels doubles du sulfocyanate mercurique avec les sulfocyanates de zinc, cadmium, cobalt et cuivre. p. 57—60. 2°. Chromate d'argent et sulfate d'argent. 3°. Phosphates et arséniates du type $AzH_4 . Mg . PO_4 + 6 H_2O$. p. 61—64.

—— Sur la solubilité des cristaux mixtes formés par le mélange de deux corps isomorphes. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 271—277.

Cryoscopie. Quelques observations cryoscopiques. A. van Bijlert. p. 252—260.

[Avant-propos. p. 252—254. A. Solutions de thiophène dans le benzène pur. p. 254—258. Solutions de *m*-crésol dans le phénol. p. 256—257. Solutions d'antimoine dans l'étain, p. 257—258. Solution de *β*-naphtol dans la naphtaline. p. 259. Conclusions. p. 259—260.]

Cuivre. Le dosage volumétrique du cuivre selon la méthode de de Haen. C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. p. 119—124.

—— Sur la dosage du soufre dans le cuivre rouge. C. A. Lobry de Bruyn. p. 125—126.

Cytisine. La recherche de la cytisine et l'identité de l'ulexine et de la cytisine. J. van de Moer. p. 47—56.

[Préparation. p. 47—48. Propriétés. p. 49—50. Solubilité. p. 50—51. Réactions de la cytisine. p. 51—53. Composition. p. 53—54. Sels. p. 54. Recherche de la cytisine. p. 54—55. L'identité de l'ulexine et de la cytisine. p. 55—56.]

D.

Dextrine. Le dosage de la maltose, de la dextrose et des dextrines dans le moût et dans la bière. H. Elion. p. 113—116.

Dextrose. Voyez: *Dextrine.*

Dianisyldinitrosacyle. Formation par l'action de l'acide azotique sur le para-acétylanisol. A. F. Holleman. p. 215—219.

Dibenzoylurée. Formation par l'action du chlorure de benzoyle sur le fulminate mercurique. A. F. Holleman. p. 70—76.

[Produits de décomposition par l'action de la potasse et de l'ammoniaque. p. 72—73. Action de l'aniline sur la dibenzoylurée. p. 73—76.]

Di-*p*-éthoxyldiphénylène-dinitrosacyle. Formation par l'action de l'acide azotique sur le para-acétylphénétol. A. F. Holleman. p. 219—220.

Dinitrosacyles. Nouvelles recherches sur les dinitrosacyles. A. F. Holleman. p. 211—222.

[Avant-propos. p. 211—215. Action de l'acide azotique. p. s. 1, 4 sur l'acétylanisol (para). p. 215—219. Action de l'acide azotique p. s. 1, 4 sur l'acétylphénétol (para). p. 219—220. Action de l'acide azotique p. s. 1, 4 sur la naphtylméthylacétone. p. 221—222.]

Dolomies, Sur l'isomorphisme dans la série des dolomies. J. W. Retgers. p. 34—37.

E.

Eaux. Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la Mer du Nord le long des côtes de la Hollande. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 91—99.

Ethylaldoxime. Sur l'éthylaldoxime (acétaldoxime). A. P. N. Franchimont. p. 236—237.

Extrait. Dosage de l'extrait de moût. H. Elion. p. 85—87.

F.

Fonte. Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte. H. Behrens. p. 261—270.

Fulminate de mercure. Recherches sur le fulminate de mercure. A. F. Holleman. p. 65—84.

[*Avant-propos.* p. 65—70. *Expériences.* p. 70—84. (Action du chlorure de benzoyle sur le mercure fulminant. p. 70—76. Tentatives pour la synthèse du fulminate de mercure. p. 76—77. Etude quantitative de l'action du chlore et de l'eau sur le fulminate de mercure. p. 77—83. Action des halogènes secs sur le fulminate de mercure. p. 83—84)].

G.

Globules du sang. Les coefficients isotoniques et les globules rouges du sang. H. J. Hamburger. p. 39—41.

H.

Hydroxylamine. Sur l'hydroxylamine libre (Communication provisoire). C. A. Lobry de Bruyn. p. 100—112.

Hypobromites alcalins. Sur l'action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur quelques imides et sur la phtaldiamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 4—12.

Hypochlorites alcalins. Voyez: *Hypobromites alcalins.*

I.

Imides. Action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur quelques imides. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 4—12.

Iodate argentique. Relations isodimorphiques avec les azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins. J. W. Retgers. p. 15—21.

Iodates alcalins. Relations isodimorphiques des iodates alcalins avec les azotates, chlorates et bromates des métaux alcalins et de l'argent. J. W. Retgers. p. 15—21.

Iodure sodique. Chaleur de formation en solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 279.

Isomorphisme. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme. J. W. Retgers. p. 15—21, 28—38 et 238—252.

III. Les relations isodimorphes des azotates, chlorates, bromates et iodates des métaux alcalins et de l'argent. p. 15—21.

IV. Sur la morphotropie. p. 25—28.

V. L'isomorphisme des sulfates potassique et sodique. p. 28—34.

VI. Sur l'isomorphisme dans la série des dolomies. p. 34—37.

VII. Le poids spécifique des mélanges isomorphes. p. 37—38.

VIII. Sur la formation de cristaux mixtes colorés comme preuve de l'isomorphisme de deux substances. p. 238—240.

IX. L'isomorphisme des perchlorates et des permanganates des métaux alcalins. p. 240—241.

X. L'isomorphisme des sulfates, séléniates, chromates et manganates des métaux alcalins. p. 242—249.

XI. L'isomorphisme des tungstates et des molybdates avec les sulfates, séléniates, etc. p. 249—251.

XII. L'isomorphisme prétendu des tellurates avec les sulfates et les séléniates. p. 251—252.

Isonitroso-anilacétone. A. F. Holleman. p. 223—225. Examen toxicologique de ce corps. P. C. Plugge. p. 225—227.

L.

Levure. Fabrication de la levure pure. H. Elion. p. 90.

M.

Maltose. Dosage de la maltose dans le moût et dans la bière. H. Elion. p. 87—89.

Le dosage de la maltose, de la dextrose et des dextrines dans le moût et dans la bière. H. Elion. p. 113—116.

Manganate potassique. Sur la décomposition du manganate de potassium par les sels d'ammonium. J. W. Retgers. p. 1—3.

Manganates. Voyez: *Sulfates.*

Mélanges isomorphes. Le poids spécifique des mélanges isomorphes. J. W. Retgers. p. 37—38.

Molybdates. Voyez: *Sulfates.*

Morphotropie. Sur la morphotropie. J. W. Retgers. p. 25—28.

Moût. Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière. H. Elion. p. 85—89.

(1°. Dosage de l'extrait. p. 85—87. 2°. Dosage de la maltose. p. 87—89.)

Dosage de la maltose, de la dextrose et des dextrines dans le moût. *id.* p. 113—116.

N.

β-Naphtol. Observations cryoscopiques. A. van Bijlert. p. 258—259.

Naphtylméthylacétone. Action de l'acide azotique sur ce corps. A. F. Holleman. p. 221—222.

Nitramines. Sur la synthèse d'une nitramine de la série quinoléique. J. C. A. Simon Thomas. p. 148—154.

P.

Perchlorates. Isomorphisme des perchlorates et des permanganates. J. W. Retgers. p. 240.

Permanganates. Voyez: *Perchlorates.*

Phénylhydrazine. Voyez: *Acétate de phénylhydrazine.*

Phosphates. Phosphates et arséniates du type $AzH_4 . Mg\ PO_4 + 6\ H_2O$. H. Behrens. p. 61—64.

Phtaldiamide. Action des hypochlorites et hypobromites alcalins sur ce corps. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 9—12.

Phtalimide. Action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur ce corps. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 6—9.

Poids spécifique. Le poids spécifique des mélanges isomorphes. J. W. Retgers. p. 37—38.

Propionamide. (Azotate de) A. P. N. Franchimont. p. 234.

Q.

Quinoléique (Série). Recherche sur la synthèse d'une nitramine de la série quinoléique. J. C. A. Simon Thomas. p. 148—154.

S.

Saccharose. Voyez: *Sucre de canne.*

Séléniates. Voyez: *Sulfates.*

Sels. Sur la formation des sels dans une solution alcoolique. Ch. M. van Deventer et L. Th. Reicher. p. 278—280.

Solubilité. Sur la détermination des coefficients de solubilité. J. W. Doyer. p. 41—46.

Soufre. Dosage du soufre dans le cuivre rouge. C. A. Lobry de Bruyn. p. 125—126.

Succinimide. Action des hypobromites alcalins sur ce corps. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 4—6.

Sucre de canne. Examen cryoscopique de solutions de sucre de canne. J. F. Eijkman. p. 160.

Sulfate argentique. Sel double avec le chromate d'argent. H. Behrens. p. 60—61.

Sulfate cuivrique. Tension de dissociation du sulfate cuivrique hydraté. J. L. Andreae. p. 169—170.

Sulfate potassique. Isomorphisme des sulfates potassique et sodique. J. W. Retgers. p. 28—34.

Sulfate sodique. Voyez: *Sulfate potassique.*

Sulfates. Isomorphisme des sulfates, séléniates, chromates et manganates des métaux alcalins. J. W. Retgers. p. 242—249. Isomorphisme des tungstates et des molybdates avec les sulfates et les séléniates etc. *id.* p. 249—251. Isomorphisme prétendu des tellurates avec les sulfates et les séléniates. *id.* p. 251—252.

Sulfocyanate cadmique. Sel double avec le sulfocyanate mercurique. H. Behrens. p. 57—60.

Sulfocyanate cobalteux. Sel double avec le sulfocyanate mercurique. H. Behrens. p. 57—60.

Sulfocyanate cuivrique. Sel double avec le sulfocyanate mercurique. H. Behrens. p. 57—60.

Sulfocyanate mercurique. Sels doubles avec les sulfocyanates de zinc, cadmium, cobalt et cuivre. H. Behrens. p. 57—60.

Sulfocyanate zincique. Sel double avec le sulfocyanate mercurique. H. Behrens. p. 57—60.

T.

Tellurates. Voyez: *Sulfates.*

Tension de dissociation. La tension de dissociation en rapport avec le degré de décomposition de la matière. J. L. Andreae. p. 164—170.

[Avant-propos. p. 164—167. Chlorure strontique p. 167—169. Sulfate cuivrique p. 169—170. Carbonate sodique p. 170.]

Tension de vapeur. Un appareil pour déterminer indirectement les tensions de vapeur. C. A. Lobry de Bruyn. p. 132—134.

Thiophène. Observations cryoscopiques. A. van Bijlert. p. 254—255.

Tungstates. Voyez: *Sulfates.*

U.

Ulexine. Identité de l'ulexine et de la cytisine. J. van de Moer. p. 55—56.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

RETURN TO **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036881394

54287

QD1
R36
V.10